

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA



“DEGRADACIÓN DE CEMENTO EN POZOS DEL CAMPO GEOTÉRMICO DE
CERRO PRIETO”

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

ING. MANUEL DE JESÚS CEBREROS CERVANTES

DIRECTOR:

DR. JUAN DE DIOS OCAMPO DÍAZ

CODIRECTOR:

DR. BENJAMÍN VALDEZ SALAS

Mexicali, Baja California, noviembre de 2016

RESUMEN

La cementación está vinculada a la vida productiva de los pozos geotérmicos, cualquier posibilidad de deterioro del material cementante pone en riesgo la integridad del mismo. Por lo anterior se requiere estudiar el comportamiento del cemento de pozos en ambientes agresivos, particularmente en medios donde hay presencia de dióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S).

Se analizó la acción agresiva de los fluidos provenientes del pozo 541D del campo geotérmico de Cerro Prieto en los cuales predomina la presencia de dióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S), sobre un cemento del Instituto Americano del Petróleo (API) clase "G" con la finalidad de analizar y evaluar la degradación por la acción combinada de tales gases.

Se prepararon varios especímenes de cemento de acuerdo a la norma del Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10B2, los cuales se colocaron dentro de una cámara que interactuó con fluidos provenientes del pozo 541D del campo geotérmico de Cerro Prieto, los especímenes se expusieron a la descarga del fluido multicomponentes (agua y gases) provenientes del pozo para diversos tiempos, siendo el máximo de 70 días, una vez retirados los especímenes de prueba, fueron realizadas varias tipos de mediciones, las cuales son: masa, resistencia a la compresión y carbonatación.

El factor principal de que el cemento sufriera alteraciones en sus propiedades, fue la acción del dióxido de carbono (CO_2) sobre el mismo, formando carbonato de calcio (CaCO_3), evidenciando la mayor afectación en los especímenes con mayor permeabilidad, ocasionando cambios en la resistencia compresiva, peso y profundidades de carbonatación.

DEDICATORIA

A Nelo Cebrenas

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, hermana, novia y sobrinos, porque son el motor que me impulsa diariamente a lograr mis objetivos, por su optimismo el cual me motivó a seguir adelante y a mi hijo que siempre nos cuida desde el cielo.

Al Tec. Francisco Pérez Pérez y al Ing. Andrés Pelayo Ledesma, así como mis demás compañeros, por brindarme todo su apoyo y comprensión.

Al Dr. Juan de Dios Ocampo y al Dr. Benjamín Valdez por compartir su conocimiento, por su amistad, por aquellas charlas sobre ciencia y sociedad.

Al cuerpo docente del Instituto de Ingeniería de la UABC, gracias por compartir su conocimiento.

A todos los amigos y compañeros quienes me compartieron su tiempo y con quienes me forme a lo largo de mi vida universitaria y posgrado.

Al Instituto de Ingeniería de la UABC, Comisión Federal de Electricidad, Constructora y Perforadora Latina y a la compañía Baker Hughes, por su apoyo en el desarrollo de la presente investigación.

Índice General

1. Capítulo 1.- Problemática.....	1
1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.2. Hipótesis	1
1.3. Justificación	1
1.4. Objetivo general.....	2
2. Capítulo 2.- Integridad del pozo.....	3
2.1. Antecedentes	3
2.2. Introducción	5
2.3. Efectos de dióxido de carbono (CO ₂) sobre cemento Portland.....	7
2.4. Efectos de los sulfatos (SO ₄) sobre cemento Portland.....	10
2.5. Descripción de sistema de cemento Permaset	13
3. Capítulo 3.- Cemento	15
3.1. Química y manufactura del cemento	15
3.1.1. Cemento Portland	15
3.1.2. Clasificación de los cementos según API y ASTM.....	16
3.1.2.1. Cemento clase “A”	16
3.1.2.2. Cemento clase “B”	16
3.1.2.3. Cemento clase “C”	17
3.1.2.4. Cemento clase “D”	18
3.1.2.5. Cemento clase “E”	18
3.1.2.6. Cemento clase “F”	18
3.1.2.7. Cemento clase “G” y “H”	19
3.1.3. Principales compuestos del cemento y sus funciones	19
3.1.3.1. Silicato tricálcico (3CaO•SiO ₂).....	20
3.1.3.2. Silicato dicálcico (2CaO•SiO ₂)	20
3.1.3.3. Aluminato tricálcico (3CaO•Al ₂ O ₃).....	20
3.1.3.4. Aluminio ferrita tetracálcico (4CaO•Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃).....	21
3.1.4. Hidratación del cemento.....	21
3.1.4.1. Hidratación en el clinker	22

3.1.4.2.	Hidratación de las fases de silicato	22
3.1.4.3.	Hidratación de las fases del aluminato	23
3.1.4.4.	Hidratación del cemento, sistema multicomponentes	24
3.1.4.5.	Cambio del volumen durante el fraguado	26
3.1.4.6.	Efecto de la temperatura.....	26
3.1.4.7.	Fraguado relámpago y fraguado falso.....	27
3.1.4.8.	Efecto de envejecimiento	27
3.1.5.	Resistencia a los sulfatos	28
3.1.6.	Retrogresión y uso de la harina de sílice	29
3.2.	Condiciones en el diseño de una lechada.....	30
3.2.1.	Diseño de la lechada	30
3.2.2.	Factores que afectan la lechada de cemento	30
3.2.3.	Condiciones de presión, temperatura y tiempo bombeable.....	31
3.2.4.	Viscosidad y contenido de agua de la lechada de cemento	32
3.2.4.1.	Agua libre.....	33
3.2.4.2.	Agua mínima.....	33
3.2.4.3.	Agua optima	34
3.2.5.	Tiempo de contacto	34
3.2.6.	Fuerza del cemento requerida para soportar la tubería.....	34
3.2.7.	Composición del agua requerida	35
3.2.8.	Comportamiento (sensibilidad y aditivos) del fluido de perforación.....	36
3.2.9.	Densidad de la lechada.	36
3.2.10.	Pérdida de circulación	37
3.2.11.	Calor de reacción	37
3.2.12.	Permeabilidad de la lechada	38
3.2.13.	Control de filtrado	38
3.3.	Aditivos para el diseño de la lechada.....	39
3.3.1.	Aceleradores	39
3.3.1.1.	Cloruro de calcio (CaCl ₂).....	40
3.3.1.2.	Cloruro de sodio (NaCl).....	40
3.3.1.3.	Agua salada	41

3.3.1.4.	Sulfato de calcio (CaSO ₄)	41
3.3.2.	Retardadores	42
3.3.2.1.	Lignosulfonato	42
3.3.2.2.	Ácido hidroxilcarboxílicos	43
3.3.2.3.	Organofosfonatos	43
3.3.3.	Reductores de densidad	43
3.3.3.1.	Bentonita	44
3.3.3.2.	Puzolanas.....	44
3.3.3.3.	Metasilicato de sodio anhídrido	45
3.3.4.	Densificantes	45
3.3.4.1.	Barita (Sulfato de bario).....	45
3.3.4.2.	Hematita (Fe ₂ O ₃).....	45
3.3.4.3.	Arena	46
3.3.5.	Aditivo de pérdida de fluido.....	46
3.3.6.	Reductores de fricción (Dispersantes).....	47
3.3.7.	Agentes de control de regresión de la resistencia a la compresión	48
3.3.8.	Aditivos especiales	48
3.3.8.1.	Cloruro de sodio.....	49
3.3.8.2.	Cloruro de potasio.....	49
3.3.8.3.	Perlita expandida.....	49
3.3.8.4.	Gilsonita.....	50
3.3.8.5.	Finos de carbón.....	50
3.3.8.6.	Microesferas huecas.....	50
3.4.	Cementación de pozos geotérmicos y/o petroleros.....	52
3.4.1.	Generalidades de la cementación	52
3.4.1.1.	Gradiente de fractura.....	53
3.4.1.2.	Gradiente de poro	54
3.4.1.3.	Densidad equivalente de circulación.....	55
3.4.1.4.	Efecto de caída libre	56
3.4.1.5.	Lechadas convencionales	57
3.4.1.6.	Lechadas de baja densidad	58

3.4.2.	Cementación primaria.....	58
3.4.3.	Cementación en una etapa	63
3.4.4.	Cementación en múltiples etapas	63
4.	Capítulo 4.- Pruebas de laboratorio y campo	65
4.1.	Selección del pozo	65
4.2.	Diseño y construcción de equipo para especímenes de cemento.....	67
4.3.	Diseño de laboratorio en especímenes de cemento	71
4.4.	Diseño de pruebas de exposición del cemento	82
4.5.	Limpieza de especímenes de cemento	83
4.6.	Mediciones de masa, resistencia mecánica y profundidad de carbonatación	84
5.	Capítulo 5.- Análisis de resultados.....	93
6.	Capítulo 6.- Conclusiones	100
7.	Referencias bibliográficas	103

Índice de figuras

Figura	Página
Figura 1.- Ubicación geográfica del campo geotérmico de Cerro Prieto	5
Figura 2.- Central geotermoeléctrica Cerro Prieto IV	6
Figura 3.- Compuesto API clase “G”	13
Figura 4.- Tecnología Permaset	14
Figura 5.- Tiempo de hidratación de las fases puras	24
Figura 6.- Hidratación de cemento	25
Figura 7.- Efectos de la temperatura sobre la velocidad de hidratación del cemento Portland clase “G”	26
Figura 8.- Gradiente de presión	55
Figura 9.- Limpieza y acondicionamiento del pozo	59
Figura 10.- Bombeo de bache lavador y espaciador	60
Figura 11.- Bombeo de la lechada inicial o de relleno	60
Figura 12.- Bombeo de la lechada cola	61
Figura 13.- Desplazamiento de las lechadas y tapones con fluido para desplazamiento	62
Figura 14.- Comprobación de retorno de fluido	63
Figura 15.- Concentración de dióxido de carbono CO ₂ en el año 2014	65
Figura 16.- Esquema mecánico del pozo 541D	66
Figura 17.- Conexiones superficiales del pozo 541D	67
Figura 18.- Instalación de mampara para minimizar la erosión y cámara para alojar especímenes	68
Figura 19.- Divisiones para alojar diferentes especímenes	69
Figura 20.- Válvula de 0.050 m de diámetro	69
Figura 21.- Instalación de cámara de especímenes para pruebas	70
Figura 22.- Aislamiento de cámara de especímenes para pruebas	70
Figura 23.- Elaboración de pruebas de laboratorio	72
Figura 24.- Peso de cemento, aditivos y agua de mezcla	72
Figura 25.- Mezcladora de alta velocidad API	73
Figura 26.- Mezcla de cemento agua y aditivos	73
Figura 27.- Balanza presurizada	74
Figura 28.- Consistómetro atmosférico	74
Figura 29.- Reómetro	75
Figura 30.- Probeta de 250 ml	75
Figura 31.- Consistómetro presurizado	76
Figura 32.- Cámara de curado	76
Figura 33.- Pruebas de corrosión especímenes de cemento	82
Figura 34.- Especímenes de cemento antes y después del proceso de limpieza	84
Figura 35.- Peso de los especímenes de cemento	84

Figura 36.- Resistencia a la compresión de los especímenes de cemento	85
Figura 37.- Mediciones de carbonatación en espécimen con densidad de 1.437 gr/cm ³	87
Figura 38.- Mediciones de carbonatación en espécimen con densidad de 1.650 gr/cm ³	88
Figura 39.- Mediciones de carbonatación en espécimen con densidad de 1.821 gr/cm ³	89
Figura 40.- Mediciones de carbonatación en espécimen con densidad de 1.887 gr/cm ³	90
Figura 41.- Vista en microscopio de los especímenes a 49 días de exposición	96
Figura 42.- Corte transversal del espécimen del cemento	98
Figura 43.- Vista en microscopio de los especímenes a 70 días de exposición	98
Figura 44.- Corte transversal del espécimen del cemento	99

Índice de tablas

Tabla	Página
Tabla 1.- Características de hidratación de los cementos compuestos	22
Tabla 2.- Secuencia de la reacción	25
Tabla 3.- Tiempo de bombeabilidad del cloruro de calcio en el cemento clase “A”	40
Tabla 4.- Tiempo de bombeabilidad del cloruro de sodio en el cemento clase “A”	41
Tabla 5.- Resistencia a la compresión	44
Tabla 6.- Variación de la densidad de la lechada con algunos aditivos	46
Tabla 7.- Composición química (mg/kg) de líquido y gas al entrar al separador	67
Tabla 8.- Resultado de prueba de laboratorio (1.437 gr/cm ³)	77
Tabla 9.- Resultado de prueba de laboratorio (1.650 gr/cm ³)	78
Tabla 10.- Resultado de prueba de laboratorio (1.821 gr/cm ³)	79
Tabla 11.- Resultado de prueba de laboratorio (1.887 gr/cm ³)	80
Tabla 12.- Resultado de prueba de laboratorio (1.887 gr/cm ³) Permaset	81
Tabla 13.- Análisis de fluorescencia en parte interior de los especímenes	95
Tabla 14.- Análisis de fluorescencia en especímenes	99

Índice de gráficos

Gráfico	Página
Gráfico 1.- Resultados obtenidos de los pesos de los especímenes	85
Gráfico 2.- Resultados obtenidos de la resistencia a la compresión de los especímenes	86
Gráfico 3.- Resultados obtenidos del área de carbonatada	91
Gráfico 4.- Masa de los especímenes en 70 días de exposición	93
Gráfico 5.- Resistencia a la compresión de los especímenes en 70 días de exposición	94
Gráfico 6.- Área de carbonatación en los especímenes con periodo de exposición	97
Gráfico 7.- Profundidad de carbonatación	97

Índice de ecuaciones

Ecuaciones	Página
Ecuación 1.- Reacción del hidróxido de calcio con el dióxido de carbono.	8
Ecuación 2.- Reacción química para silicato tricálcico (C_3S)	22
Ecuación 3.- Reacción química para el silicato dicálcio (C_2S)	22
Ecuación 4.- Reacción química para el trisulfualuminato	23
Ecuación 5.- Reacción del sulfato con el hidróxido de calcio	28
Ecuación 6.- Eficiencia de la aceleración.	39
Ecuación 7.- Profundidad de carbonatación	91

1. Capítulo 1.- Problemática

1.1.Planteamiento del problema

La degradación del cemento en los pozos del campo geotérmico de Cerro Prieto, se asocia a la alta concentración de fluidos corrosivos con un alto contenido de dióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S), siendo más evidente este problema en las zonas nuevas de explotación como Cerro Prieto IV, donde incluso se ha registrado la pérdida de los pozos en producción en un corto periodo de tiempo, debido a esto se requiere conocer la velocidad de degradación, los cambios en los pesos y resistencias de las lechadas así como la profundidad de carbonatación del cemento Portland clase “G” utilizado en pozos perforados en esta zona del campo.

1.2.Hipótesis

Existe una degradación del cemento que recubre la sección anular entre la formación y la tubería de revestimiento por los efectos de los gases provenientes del yacimiento tales como dióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S), el poder conocer las características de la degradación permitirá mejorar los diseños de las lechadas cementantes utilizadas en el campo geotérmico de Cerro Prieto.

1.3.Justificación

Los costos aproximados de un pozo geotérmico en el campo de Cerro Prieto varían de acuerdo a las profundidades, los procedimientos constructivos seleccionados y algunos otros factores. La presencia de los fluidos y gases producidos como dióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S), ponen en riesgo la integridad del pozo (tuberías, cemento).

El conocer las características de degradación, los cambios en los pesos y resistencias de las lechadas así como la profundidad de carbonatación del cemento clase “G” utilizado en esta zona del campo, permitirá diseñar la misma en forma eficaz, impactando en la vida productiva y consecuentemente en la prolongación del proyecto completo.

1.4.Objetivo general

Determinar las características de la degradación del cemento Portland clase “G”, por los fluidos y gases tales como dióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S) provenientes del pozo 541D, ubicado en el área de pozos de Cerro Prieto IV.

Objetivos específicos

- a. Determinar la velocidad de degradación del cemento Portland clase “G” utilizado para revestir los pozos del campo geotérmico de Cerro Prieto.

- b. Probar el sistema de cemento Permaset con el fluido proveniente del pozo 541D.

2. Capítulo 2.- Integridad del pozo

2.1. Antecedentes

En el Campo Geotérmico de Cerro Prieto se han construido hasta la fecha más de 500 pozos a lo largo de 40 años de explotación comercial, siendo el objetivo de la gran mayoría de ellos el ser pozos productores, en los que el fluido es mezcla agua – vapor con presencia de gases incondensables; particularmente de dióxido de carbono (CO₂) y ácido sulfhídrico (H₂S).

Dentro de la problemática encontrada en la vida productiva de los pozos en Cerro Prieto, los problemas más graves han sido las fallas de las tuberías de revestimiento por fracturas y aplastamientos, así como la obturación de las tuberías de producción, llegándose a desarrollar verdaderos taponamientos dentro de estas tuberías por la incrustación formada y por consecuencia dejando de producir, siendo necesario realizar su rehabilitamiento [1].

Dentro de los principales objetivos de las cementaciones a las tuberías de revestimiento, es que la lechada utilizada deberá alcanzar la resistencia planeada durante su proceso de fraguado debiendo soportar el peso de la tubería y absorber sus esfuerzos de tensión y compresión, así como de reducir el proceso corrosivo de la tubería con los fluidos del pozo [2].

Sin embargo, en un pozo geotérmico las fallas en las tuberías de revestimiento están íntimamente ligadas a las elevadas temperaturas propias de este tipo de yacimientos; y la degradación del cemento colocado por detrás de cada una de las tuberías [3].

Dentro de los problemas antes referidos, se ha encontrado que en algunos casos, los pozos ubicados en zonas con alta entalpia han arrojado a la superficie fragmentos de las tuberías de revestimiento y tubería de producción, presentando las muestras obtenidas en

superficie elementos de ataque por corrosión en su cara interior, así como en su cara exterior [3].

Al tenerse una degradación en el cemento colocado entre la formación y las tuberías de revestimiento, permite la infiltración hacia la zona productora de fluidos de menor temperatura provenientes de los estratos superiores que al mezclarse generan la formación de sales, pudiendo afectar en un momento dado; tanto la permeabilidad de la zona productora como provocar la incrustación de las tuberías de revestimiento y de producción lisas y ranuradas.

Los análisis realizados a los fragmentos de las tuberías de producción recuperados durante la vida productiva y durante la reparación de los pozos, en conjunto con los registros de adherencia del cemento, indican que existe una pequeña cantidad de mezcla de cemento alrededor de la tubería [3].

Existen antecedentes y argumentos en el campo geotérmico de Nueva Zelanda, donde también se han presentado casos en que el ataque por corrosión de las tuberías, es mayor en su cara externa que en su cara interna, llegando a provocar daños considerables como el fracturamiento de las tuberías.

Trabajos recientes han mostrado que las lechadas cementantes en contacto con gases incondensables con alta concentración de dióxido de carbono (CO_2) y/o ácido sulfhídrico (H_2S), pueden causar serios problemas, llevando a mezclas fallidas [4]. Por otra parte, estudios de corrosión de mezclas cementadoras que cumplen los requisitos y las recomendaciones del Instituto Americano del Petróleo (API) para una resistencia y permeabilidad dadas, mostraron severa corrosión, en un lapso de varios meses cuando se expuso la mezcla a un fluido con alta concentración de dióxido de carbono (CO_2) [5].

Las recomendaciones propuestas por el Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10B2 para las cementaciones de pozos geotérmicos, proporcionan criterios con los que ponen a prueba y evalúan diferentes formulaciones para las mezclas de cementación [6].

2.2.Introducción

El Campo Geotérmico de Cerro Prieto se localiza a 30 km al sureste de la ciudad de Mexicali, Baja California, entre los meridianos $114^{\circ} 40'$ y $115^{\circ} 33'$ longitud oeste, y los paralelos $31^{\circ} 55'$ y $32^{\circ} 44'$ latitud norte, el cual tiene una extensión productiva un poco mayor a 15 km^2 , la Figura 1 muestra la ubicación geográfica del campo.

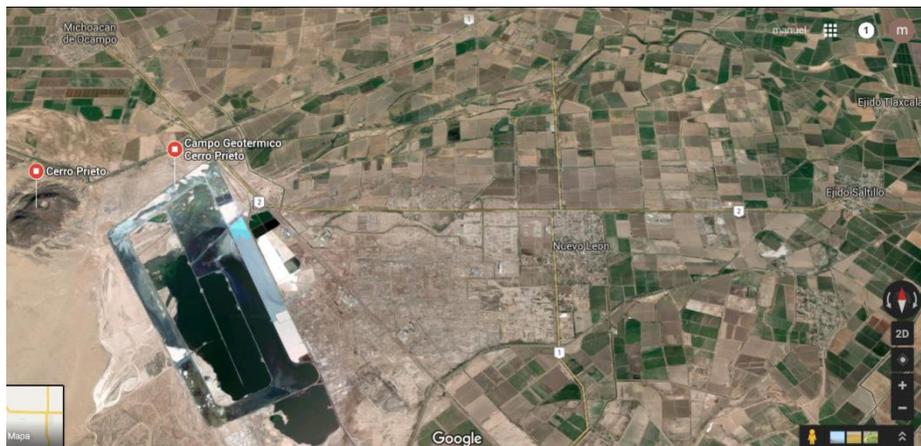


Figura 1.- Ubicación geográfica del campo geotérmico de Cerro Prieto

El área del campo geotérmico ha sido dividida en cuatro zonas donde se localizan cada una de las centrales generadoras de energía eléctrica, CP-I en la zona oeste, CP-II al sureste, CP-III al norte y CP-IV al noreste, en la Figura 2, se muestra una vista aérea de CP-IV.



Figura 2.- Central geotermoelectrica Cerro Prieto IV

En la actualidad se desarrollan mayormente las perforaciones de los pozos en la zona identificada como Cerro Prieto IV, siendo esta zona la que presenta mayor agresividad en las características químicas de los fluidos.

En general, los fluidos producidos por esos pozos presentan un carácter ácido, sobre todo en la zona sur en los pozos con alta entalpía. La entalpía de descarga de estos pozos es mayor que la entalpía de la fase líquida a la temperatura de yacimiento, lo que indica que existe un proceso de ebullición en esta zona producido por la pérdida de presión en el yacimiento que favorece el transporte o arrastre de especies ácidas hacia las tuberías que conducen el vapor hacia la superficie, siendo predominantes el dióxido de carbono (CO_2) y/o el ácido sulfhídrico (H_2S) [1].

En toda la industria de la perforación, tanto geotérmica como de hidrocarburos, la cementación de los pozos requiere de continuos desarrollos técnicos y operativos, derivado a que las condiciones de explotación cambian de acuerdo al tipo de yacimiento y a las profundidades de anclaje de las tuberías.

En la cementación de un pozo geotérmico o de un pozo de hidrocarburos, se utiliza comúnmente el cemento clase “G”, llamado también “cemento petrolero”, de acuerdo a lo

establecido por el Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10A [7], cuyos componentes al fraguar, desarrollan resistencia a la compresión como resultado de la deshidratación y reacción química de sus componentes.

Conocer las generalidades de la cementación, las características de las formaciones con las cuales estará en contacto el cemento, la presión, la temperatura del pozo, entre otras, influirán sobre el diseño de la lechada, debiendo cumplir con las propiedades y requisitos de acuerdo al Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10B2 [6], indispensables para una cementación exitosa.

Los denominados gases agrios, tales como el dióxido de carbono (CO_2) y el ácido sulfhídrico (H_2S), significativamente presentes en la mayoría de los yacimientos geotérmicos y/o hidrocarburos [8], provocan importantes cambios fisicoquímicos sobre el cemento colocado entre el revestidor de un pozo y las formaciones [9]; dicho cemento se deteriora con el tiempo al ser atacado por ambos gases. El conocer el grado de degradación del cemento en los pozos geotérmicos permite tener datos de relevancia para proyectos geotérmicos futuros.

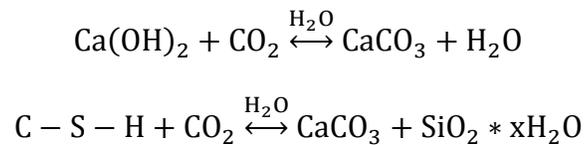
2.3. Efectos de dióxido de carbono (CO_2) sobre cemento Portland

La alta alcalinidad del cemento, que promueve la formación de una capa de óxidos pasivantes sobre el acero, es debida principalmente a la Portlandita formada durante la hidratación de los compuestos anhídridos del cemento y a los hidróxidos de sodio y potasio presentes [10].

Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa contenida en los poros del cemento en valores entre 12.6 y 14.0 en el extremo más alcalino de la escala de pH. El descenso de la alcalinidad se produce principalmente por reacción de los compuestos de carácter básico

de la fase acuosa del cemento, hidróxidos de sodio, potasio y calcio, con los componentes ácidos de la atmósfera, dióxido de carbono (CO₂) y de azufre (SO₂), para formar carbonatos, sulfatos y agua. Puesto que el dióxido de carbono (CO₂) se encuentra en mayor proporción, este proceso de descenso de la alcalinidad se denomina carbonatación [11].

Las moléculas de dióxido de carbono (CO₂) penetran en el cemento a través de los poros capilares no saturados de agua y posteriormente se disuelven en la fase acuosa contenida en esos poros. Los iones CO₃²⁻ generados reaccionan con los iones Ca²⁺ presentes formando carbonato cálcico (CaCO₃). Esta reacción se puede producir tanto con los iones de calcio Ca²⁺ de la Portlandita como con los del gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H). Las reacciones simplificadas son las siguientes:



Ecuación 1.- Reacción del hidróxido de calcio con el dióxido de carbono.

La carbonatación del silicato de calcio hidratado (C-S-H) produce una descalcificación del gel y una polimerización de los silicatos, llegando en último término a formar, junto con el carbonato cálcico, un gel de sílice hidratado. El carbonato cálcico (CaCO₃) precipita en la mayoría de los casos en forma de calcita, aunque en determinadas condiciones se pueden generar también los polimorfos Aragonito y Vaterita.

Además de la Portlandita y el silicato de calcio hidratado (C-S-H), las fases hidratadas, aluminatos y sulfoaluminatos, también sufren transformaciones como resultado de la presencia del dióxido de carbono (CO₂). La carbonatación de la fase tipo fierro aluminato denominada Etringita da lugar a la formación de carbonato cálcico (CaCO₃), yeso y gel de alúmina [12]. El comportamiento de las fases en presencia de dióxido de

carbono (CO_2) varía en función de su composición y de la concentración de aluminatos y sulfatos.

Al comenzar la carbonatación a bajas presiones parciales de dióxido de carbono (CO_2) el monosulfoaluminato se descompone rápidamente produciendo hemicarboaluminato. El sulfato liberado puede reaccionar con una parte del aluminato y con la Portlandita para dar lugar a la formación de Etringita.

Al seguir aumentando la concentración de dióxido de carbono (CO_2) se produce la descomposición del hemicarboaluminato y la formación del monocarboaluminato. Después de estos cambios, comienza a carbonatarse la Portlandita hasta desaparecer. A partir de ahí empieza a disminuir la relación calcio/silicio (Ca/Si) del gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) y la Etringita se descompone pudiendo dar lugar a la formación de Thaumasia.

Asimismo, a partir de la alúmina liberada en la descomposición del monocarboaluminato y de la sílice del silicato de calcio hidratado (C-S-H), se puede formar stratlingita, carbonatándose posteriormente y dando lugar a una mezcla de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y silicato de calcio hidratado (C-S-H).

Finalmente, cuando el material se encuentra totalmente carbonatado, las fases estables presentes son calcita, yeso, hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y sílice (Si) amorfa. Además de los productos hidratados, también las fases anhidras del cemento, silicatos, aluminatos y ferroaluminato cálcicos, pueden reaccionar con el dióxido de carbono (CO_2), previa hidratación, y formar carbonato cálcico (CaCO_3).

Los principales factores que hay que considerar en la carbonatación del cemento son la porosidad, el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación, el tipo y el tiempo de curado, la relación agua/cemento, y las condiciones ambientales [13].

La porosidad del cemento es un parámetro fundamental en la carbonatación, puesto que la red de poros constituye el camino de avance del dióxido de carbono (CO_2) proveniente del exterior [14]. A su vez, la porosidad está condicionada por el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación, el tiempo y tipo de curado y la relación agua/cemento [15].

Un mal curado o una mala compactación del cemento pueden dar lugar a una elevada porosidad, especialmente en la superficie externa del cemento. En general, y dentro de unos límites aceptables de hidratación, una baja relación agua/cemento produce un cemento menos permeable por la formación de poros pequeños no interconectados.

La cantidad de cemento es determinante no sólo por el efecto que tiene sobre la porosidad del cemento sino también por la capacidad que tiene de fijar el dióxido de carbono (CO_2). El tipo de cemento también influye en las condiciones de avance de la carbonatación, ya que el contenido en aluminatos y álcalis de las adiciones puede modificar la velocidad de avance del frente.

La cantidad necesaria de dióxido de carbono (CO_2) para bajar el pH hasta rangos casi neutros, en los que las armaduras dejan de estar protegidas, variará en función de la reserva alcalina que el cemento aporte al cemento, la cual depende tanto del tipo como de la cantidad de cemento utilizado [13].

2.4.Efectos de los sulfatos (SO_4) sobre cemento Portland

La reacción química involucradas en el ataque de sulfatos al cemento, es la reacción del sulfato con hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del cemento, formando sulfatos de calcio (yeso) y la reacción del sulfato de calcio con el aluminato de calcio hidratado, formando sulfoaluminato de calcio (Etringita).

Estas reacciones dan como resultado un incremento en el volumen de sólidos, causa de la expansión y descomposición de los cementos expuestos a soluciones de sulfatos. Debe señalarse que los sulfatos atacan el cemento si estos se encuentran en una forma sólida o seca [16].

Para que resulte un ataque significativo en el cemento, los sulfatos deben estar en solución y por encima de alguna concentración mínima [17]. Respecto al tipo de sulfatos y su afectación, el ataque de sulfatos del magnesio y amonio son los más dañinos al cemento.

La presencia de sulfatos más solubles es más perjudicial al cemento. La mayoría de las recomendaciones toman en cuenta la cantidad de sulfatos presente al clasificar la severidad del ataque.

La severidad del ataque se incrementa cuando el agua fluye por el cemento. Así, la naturaleza y el contacto entre el sulfato y el cemento son importantes. El ataque más intensivo tiene lugar en el cemento que está expuesto a ciclos de mojado y secado que en el cemento que está continuamente sumergido en la solución.

La fuerza del ataque aumenta debido a que las presiones tienden a forzar la solución del sulfato en el cemento. Al igual que sucede con cualquier reacción química, la velocidad de la reacción se incrementa con la temperatura.

Generalmente, la presencia de iones de cloruro altera la extensión y la naturaleza de la reacción química, produciendo menor expansión en el cemento debido a los sulfatos en el agua de mar [18].

Como puede verse, la intensidad del ataque de sulfatos es una cuestión compleja influida por muchos factores. Sin embargo, en la práctica es difícil considerar todos los factores involucrados y en la mayoría de los casos, la severidad del ataque está relacionada principalmente con la concentración de sulfatos.

Factores que afectan la resistencia a sulfatos

El ataque de sulfatos al cemento tiene lugar cuando la solución de sulfato penetra en el cemento y reacciona químicamente con sus constituyentes, principalmente con la matriz de cemento. Los factores que afectan la resistencia a sulfatos del cemento no son solamente aquellos que influyen en la reacción química con la matriz de cemento, sino también aquellos que influyen en la permeabilidad y la calidad del cemento [19].

La relación entre la resistencia a sulfatos del cemento Portland y su contenido de aluminato tricálcico (C_3A) está bien establecida. El cemento Portland que contiene menos de 5% de aluminato tricálcico (C_3A) ha sido clasificado como un resistente a sulfatos, y se usa como el criterio de especificación de muchos reglamentos y normas para el cemento en todo el mundo. Los estudios han demostrado que los cementos que contienen potencialmente menos hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) en la hidratación se comportan bien en exposición de sulfatos. Los cementos especificados para el ataque de sulfatos, son, de acuerdo a su contenido de aluminato tricálcico (C_3A), el tipo II (ataque moderado) y V (ataque severo) [20].

La permeabilidad del cemento es un factor significativo que influye en su resistencia al ataque de sulfatos. Cuando se tiene materiales de buena calidad, proporcionamiento satisfactorio y una buena práctica, la permeabilidad del cemento es una función directa de su relación agua-cemento y del tiempo de curado. En otras palabras, siendo todos los otros factores iguales, la resistencia a sulfatos se incrementa al disminuir su relación agua-cemento [21].

2.5.Descripción de sistema de cemento Permaset

El sistema de lechada de cemento Permaset es parte de Baker Hughes y es resistente a los ataques de dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfhídrico (H_2S), óxido de magnesio (MgO), sulfato (SO_4), diseñado para aislar y proteger la zona de interés. Las mezclas tienen una excelente retención de control en el fluido y son compatibles con la mayoría de los aditivos.

Este sistema de cemento permite una inmensa flexibilidad de diseño y expone la tecnología resistente al dióxido de carbono (CO_2) y/o ácido sulfhídrico (H_2S) fuera del laboratorio. En la Figura 3 se muestra a nivel microscopio la formación de Portlandita en el cemento Portland clase “G”.

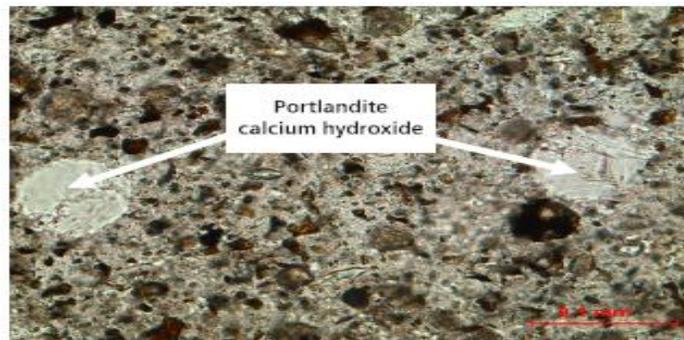


Figura 3.- Compuesto API clase “G” [22]

En la Figura 4 se muestra como el sistema de cemento Permaset elimina toda la Portlandita.

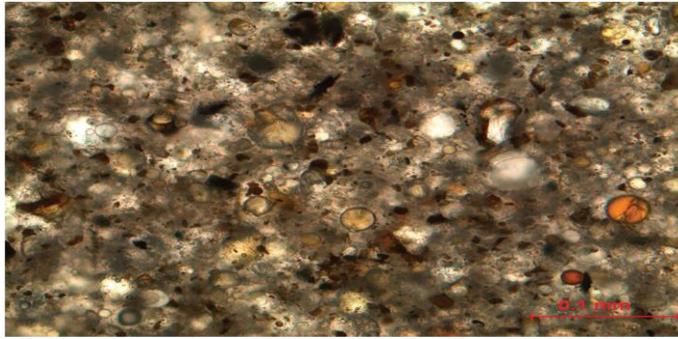


Figura 4.- Tecnología Permaset [22]

Se utiliza en operaciones de cementación primaria y correctiva. Este sistema de cemento aísla y protege zonas específicas, prolongando la vida del pozo [22].

Beneficios:

- Mejora la resistencia del cemento a los ataques de dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfhídrico (H_2S), óxido de magnesio (MgO), sulfato (SO_4).
- Permeabilidad al mínimo y propiedades mecánicas mejoradas.
- Adecuado a los fines de diseños para aplicaciones específicas.

Características:

- Contenido cero de Portlandita, elimina los puntos débiles y reduce la carbonatación.
- Bajo desprendimiento de calor durante el fraguado (menos contracción y agrietamiento).
- Buenas propiedades mecánicas.

3. Capítulo 3.- Cemento

3.1. Química y manufactura del cemento

3.1.1. Cemento Portland

Es una mezcla compleja de caliza (otros materiales con alto contenido de carbonato de calcio), sílice, hierro y arcilla, molidos y calcinados, que fragua y se endurece al reaccionar con el agua. Los componentes que forman el cemento son óxidos superiores de oxidación lenta. Esto significa que terminan su grado de oxidación al estar en contacto con el aire al enfriarse.

El cemento Portland es, además, el ejemplo típico de un cemento hidráulico; fragua y desarrolla resistencias a la compresión como resultado de la hidratación, la cual involucra reacciones químicas entre el agua y los componentes presentes en el cemento.

De todos los cementos, el Portland es el más importante en cuanto a términos de calidad, desarrollo de resistencia a la compresión, tensión y a los sulfatos (SO_4); por lo cual es el material idóneo para las operaciones de cementación de pozos geotérmicos y/o petroleros [23].

Cabe mencionar que algunos cementos Portland se fabrican de manera especial debido a que las condiciones de los pozos difieren significativamente entre sí al variar su profundidad, temperatura, ubicación geográfica; etc. El fraguado y endurecimiento se presenta si el cemento se coloca en agua.

El cemento fraguado tiene baja permeabilidad y es insoluble en agua, de tal forma que expuesto a esta no se destruyen sus propiedades. Tales atributos son esenciales para que un cemento obtenga y mantenga el aislamiento entre las zonas del subsuelo [24].

3.1.2. Clasificación de los cementos según API y ASTM

El Instituto Americano del Petróleo (API) ha identificado nueve tipos de cementos de acuerdo a su composición y propiedades físicas, y los refiere como clase; en tanto la Sociedad Americana para Prueba de Materiales (ASTM) los refiere como tipos.

3.1.2.1. Cemento clase “A”

Está diseñado para emplearse a 1830 m de profundidad como máximo, con temperaturas de 77°C y donde no se requieran propiedades especiales; no brinda ninguna resistencia a los sulfatos.

Esta clase de cemento es el más barato. La Sociedad Americana para Prueba de Materiales (ASTM) denomina a este cemento como “Tipo I”. Este cemento es un producto obtenido de la molienda conjunta de clinker y el yeso.

Por su moderado calor de hidratación, reduce en gran medida la posibilidad de fisuras, evitando el movimiento de fluidos hacia la tubería y protegiéndola contra la corrosión. Posee un bajo contenido de cloruros.

3.1.2.2. Cemento clase “B”

Está diseñado para emplearse a 1830 m de profundidad como máximo, con temperaturas de 77°C. Este cemento no requiere propiedades especiales, y su aplicación se da cuando las condiciones del pozo lo permitan y donde se requiere moderada a alta resistencia a los sulfatos.

Este cemento presenta un contenido aluminato tricálcico (C_3A) menor que el cemento clase A y tiene un costo ligeramente superior. La Sociedad Americana para Prueba de Materiales (ASTM) denomina a este cemento como “Tipo II”.

Los cementos con bajo contenido de aluminato tricálcico (C_3A) son menos susceptibles al ataque de sulfatos (SO_4). Los sulfatos (SO_4) son considerados como los productos químicos más corrosivos con respecto al cemento fraguado en el fondo del pozo.

Ellos reaccionan con los cristales de calizas y de aluminato tricálcico (C_3A). Estos cristales requieren un mayor volumen que el provisto por el espacio poroso en el cemento fraguado, y dan por resultado una excesiva expansión y deterioro del cemento.

Podemos encontrar estos sulfatos en las salmueras de las formaciones y algunos de ellos son, el sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el sulfato de magnesio ($MgSO_4$).

3.1.2.3. Cemento clase “C”

Está diseñado para emplearse a 1830 m de profundidad como máximo, con temperaturas de $77^\circ C$, donde se requiere alta resistencia a la compresión temprana, se fabrican en los tres grados de resistencia a los sulfatos (baja, moderada y alta).

Este cemento presenta un alto contenido de silicato tricálcico (C_3S). La Sociedad Americana para Prueba de Materiales (ASTM) denomina a este cemento como “Tipo III”. Este cemento requiere más agua de mezcla y por lo tanto se crea una lechada de baja densidad. Se asienta rápidamente pero no desarrolla mucha resistencia a la compresión. Tiene un alto contenido de aluminato tricálcico (C_3A).

3.1.2.4. Cemento clase “D”

Este cemento se emplea de 1830 hasta 3050 m de profundidad con temperaturas de hasta 110°C y presión moderada. Se fabrica en moderada y alta resistencia a los sulfatos (SO₄). Este cemento representa al tipo IV para la Sociedad Americana para Pruebas de Materiales (ASTM).

3.1.2.5. Cemento clase “E”

Este cemento se emplea de 3050 m hasta 4270 m de profundidad con temperaturas de 143°C y alta presión. Se fabrica en moderada y alta resistencia a los sulfatos (SO₄). Equivale al tipo V en la Sociedad Americana para Prueba de Materiales (ASTM).

3.1.2.6. Cemento clase “F”

Este cemento se usa de 3050 hasta 4880 m de profundidad con temperaturas de 160°C, donde exista alta presión. Se fabrica en moderada y alta resistencia a los sulfatos (SO₄). Equivale al tipo VI de la Sociedad Americana para Prueba de Materiales (ASTM). Los cementos clase “D”, “E” y “F” (Cementos retardados), son utilizados para alcanzar mayores profundidades.

Presentan una significativa reducción de las cantidades de aluminato tricálcico (C₃A) y de silicato tricálcico (C₃S) y un aumento de tamaño de sus partículas lo que provoca un efecto retardante en el fraguado.

3.1.2.7. Cemento clase “G” y “H”

Comúnmente conocidos como cementos petroleros, son cementos básicos para emplearse desde la superficie hasta 2240 m, Pueden modificarse con aceleradores o retardadores de fraguado, para usarlos en un amplio rango de condiciones de presión y temperatura.

Se fabrica en moderada y alta resistencia a los sulfatos (SO_4). En cuanto a su composición, son similares a los cementos del Instituto Americano del Petróleo (API) Clase “B”. La composición química de los cementos clase “G” y “H” son esencialmente iguales.

La principal diferencia radica en su área superficial, los cementos clase “H” son más gruesos que los cementos clase “G”, evidenciándose a través de sus diferentes requerimientos de agua. En la Sociedad Americana para Prueba de Materiales (ASTM) equivalen al tipo VII y VIII respectivamente.

Los cementos clase “G” y “H” son los más usados hoy en día. Fueron desarrollados en respuesta a las mejoras de la tecnología de aceleramiento y retardamiento [7].

3.1.3. Principales compuestos del cemento y sus funciones

Las reacciones de carbonatos y arcillas producidas por la manufactura del cemento Portland, conduce a la formación de cuatro principales productos, que incluyen cuatro distintas fases cristalinas.

3.1.3.1. Silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)

Habitualmente conocido como C_3S , es el componente más abundante en la mayoría de los cementos y, además, el factor principal para producir la resistencia temprana o inmediata (1 a 28 días), reacciona rápido con el agua, liberando calor y formando silicato de calcio hidratado (C-S-H). Generalmente, los cementos de alta consistencia inmediata contienen en mayor concentración este compuesto.

3.1.3.2. Silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)

Conocido como C_2S , es un compuesto de hidratación lenta para formar el mismo tipo de compuestos que el silicato de calcio hidratado (C-S-H), que proporciona una ganancia gradual de resistencia; esto ocurre en un periodo largo: después de 28 días.

3.1.3.3. Aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)

Se lo conoce también como C_3A y tiene influencia en el tiempo de bombeabilidad de la lechada. Es responsable de la susceptibilidad al ataque químico de los sulfatos (SO_4) sobre los cementos.

Esta susceptibilidad se clasifica en moderada y alta resistencia al ataque químico, cuando contienen este compuesto en un 8% y 3% respectivamente. Reacciona muy rápido y libera mucho calor al hidratarse.

Contribuye a crear resistencia a muy temprana edad, pero poco a la resistencia final, Los cementos resistentes a sulfatos (SO_4) deben limitar el contenido de este compuesto, lo

que se logra añadiendo óxido férrico transformándolo en alúmina ferrita tetracalcica (C_4AF).

3.1.3.4. Alúmina ferrita tetracalcica ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

También conocido como C_4AF , reacciona rápido con el agua pero no produce mucho calor de hidratación y resistencia a la compresión; influye en la reología del cemento, formación de geles, y durabilidad [24].

3.1.4. Hidratación del cemento

La hidratación del cemento es un proceso exotérmico y cada uno de los componentes tiene un característico calor de hidratación que contribuye al total de calor de hidratación liberado.

Generalmente la cantidad de calor de hidratación depende de las cantidades relativas de cada uno de los contribuyentes del cemento. Un cemento con alta proporción de fase de aluminato y ferrita genera una gran cantidad de calor de hidratación, el calor de hidratación que se produce en un cemento normal es del orden de 85 a 100 cal/g. Características de hidratación de los cementos compuestos tal como se muestra en la Tabla 1 [25]:

Tabla 1.- Características de hidratación de los cementos compuestos [25]

Componente	Velocidad de reacción	Calor liberado	Contribución a la resistencia
Silicato tricálcico (C ₃ S)	Moderada	Moderada	Alta
Silicato dicálcico (C ₂ S)	Lenta	Baja	Inicialmente baja, posteriormente alta
Aluminato tricálcico + ciclopropeniledina (C ₃ A+C ₃ H ₂)	Rápida	Muy alta	Baja
Aluminato ferrita tetracálcico + ciclopropeniledina (C ₃ AF+C ₃ H ₂)	Moderada	Moderada	Baja

3.1.4.1. Hidratación en el clinker

Los compuestos presentes en el cemento son anhídridos, cuando se ponen en contacto con el agua, se unen o descomponen formando compuestos hidratados. Se forman soluciones súper saturadas, inestables, depositándose gradualmente los excesos de sólidos [25].

3.1.4.2. Hidratación de las fases de silicato

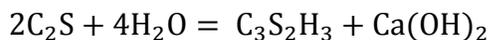
Los silicatos en el cemento son los más abundantes, cerca del 80%, el silicato tricálcico (C₃S) es el principal constituyente con una concentración del 70% y el silicato dicálcico (C₂S) no excede el 20%.



Ecuación 2.- Reacción química para silicato tricálcico (C₃S)

C₃S₂H₃; Silicato de calcio hidratado (Torbermorita)

3Ca (OH)₂; Hidróxido de calcio



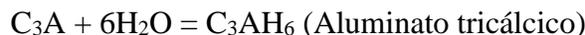
Ecuación 3.- Reacción química para el silicato dicálcico (C₂S)

3.1.4.3. Hidratación de las fases del aluminato

El aluminato tricálcico (C_3A), es más reactivo en tiempo de hidratación corto. Sin embargo su abundancia considerablemente menor que los silicatos, tienen una significativa influencia sobre la reología de las lechadas de cementos y en el desarrollo de la resistencia temprana.

La primera etapa de hidratación del aluminato tricálcico (C_3A) es igual al del silicato tricálcico (C_3S), es una reacción interfacial entre la superficie del anhidro sólido y el agua, la solución rápidamente empieza a súper saturarse respecto a algunos aluminatos de calcio hidratados, precediendo a su precipitación.

El aluminato de calcio hidratado es manejable y aparece como cristales hexagonales. Ellos eventualmente se convierte en una forma cubica más estable, esta reacción ocurre dentro de varios días, el calcio y los iones de sulfato (SO_4) sueltos reaccionan con el aluminato y los iones de hidróxido sueltos por el silicato tricálcico (C_3S) para formar trisulfoaluminato hidratado conocido como Etringita.



Ecuación 4.- Reacción química para el trisulfualuminato

La Etringita aparece como cristales en forma de agujas que se precipitan en la superficie del aluminato tricálcico (C_3A). De manera diferente al silicato de calcio hidratado (C-S-H), el aluminato de calcio hidratado no es amorfo, y no forma una capa

protectora en la superficie del aluminato tricálcico (C_3A) [26], en la Figura 5 se muestra el tiempo de hidratación de las fases puras.

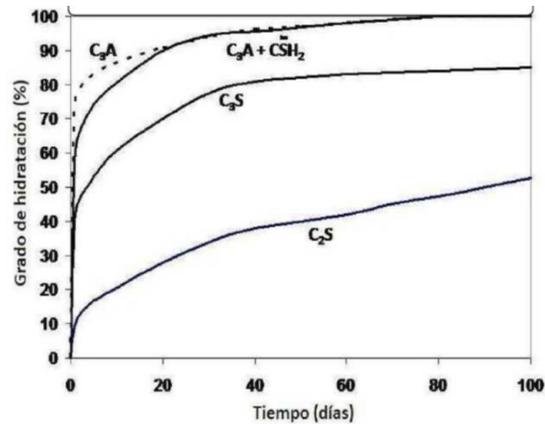


Figura 5.- Tiempo de hidratación de las fases puras [26]

3.1.4.4. Hidratación del cemento, sistema multicomponentes

La hidratación del cemento es una secuencia de reacciones químicas entre los componentes del clinker, sulfato de calcio ($CaSO_4$) y el agua. Aunque la hidratación del silicato tricálcico (C_3S) es a menudo usada como un modelo de la hidratación del cemento, desde el punto de vista químico, la hidratación del cemento es un complejo proceso de disolución/precipitación.

Las varias reacciones de hidratación se dan simultáneamente a diferentes velocidades. Cada una de las fases es influenciada por presencia de otras. Por ejemplo la hidratación del aluminato tricálcico (C_3A) es modificada por presencia del silicato tricálcico (C_3S) hidratado por que la producción del hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) refuerza la acción retardante del yeso.

El sulfato de calcio (CaSO_4), y los óxidos de magnesio (MgO), sodio (Na_2O), potasio (K_2O) y otros óxidos e impurezas pueden estar presentes en cantidades variables dependiendo de los materiales crudos los cuales alteran su reactividad [24]. En la Tabla 2 y Figura 6, se muestra la secuencia de reacción así como la hidratación del cemento.

Tabla 2.- Secuencia de la reacción [24]

Etapa	Reacción química	Cinética	Propiedad de la lechada
Pre inducción	Humedecimiento de la superficie: disolución de los iones, producción de productos tempranos de la hidratación	Rápida	Determina la capacidad del mezclado
Periodo de inducción	Continúa la disolución de los iones	Muy lenta	Determina la capacidad del fraguado
Aceleración	Disolución de los iones: formación de productos de hidratación	Rápida	Determina las propiedades del fraguado y la resistencia a la compresión
Desaceleración	Continúa la formación de productos de hidratación	Lenta	Determina el desarrollo de la resistencia a la compresión inicial
Periodo de difusión	Continúa la formación de productos de hidratación	Muy lenta	Determina el tiempo de desarrollo de la resistencia a largo plazo



Figura 6.- Hidratación de cemento [24]

3.1.4.5. Cambio del volumen durante el fraguado

Cuando el cemento reacciona con el agua, esta mezcla experimenta una disminución en el volumen neto. Esta es una disminución absoluta del volumen y ocurre porque la densidad absoluta de los materiales hidratados es mucho mayor que la de los reactantes.

En el ambiente del anular de la tubería de cementación, la disminución del volumen absoluto puede afectar en la transmisión de la presión hidrostática hacia la formación y puede afectar también la capacidad del cemento de prevenir migración de fluidos [27].

3.1.4.6. Efecto de la temperatura

La temperatura es uno de los principales factores que afectan la hidratación del cemento. La velocidad de hidratación del cemento, su naturaleza y morfología de los productos de la hidratación dependen considerablemente de este parámetro [27]. En la Figura 7 se muestra el tiempo de hidratación a diferentes temperaturas.

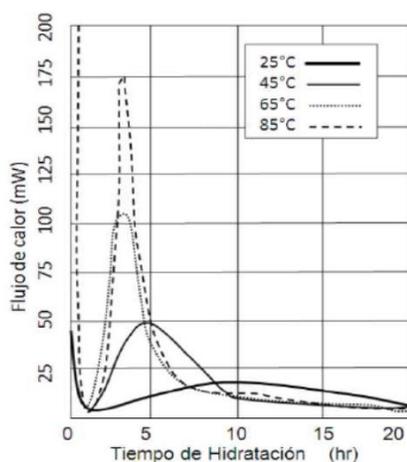


Figura 7.- Efectos de la temperatura sobre la velocidad de hidratación del cemento Portland clase “G” [27]

3.1.4.7. Fraguado relámpago y fraguado falso

Cuando el clinker del cemento solo (sin yeso) es mezclado con agua, el silicato tricálcico (C_3S) reacciona rápidamente, la temperatura aumenta y un endurecimiento irreversible ocurre seguido rápidamente de un pseudo – fraguado.

Este fenómeno es llamado un “fraguado relámpago”. La hidratación incontrolada del silicato tricálcico (C_3S) puede ser prevenida con la adición de yeso al sistema. Esto es el por qué el yeso es mezclado con el clinker durante la fabricación del cemento.

A temperaturas ambiente, la solubilidad del sulfato de calcio ($CaSO_4$) semi hidratado son aproximadamente dos veces la del yeso; por lo cual en la hidratación, la fase acuosa de la lechada se súper satura rápidamente con yeso.

Para aliviar esta condición un supuesto yeso secundario es precipitado. Un marcado endurecimiento de la lechada, conocida como fraguado falso, es observado. El fraguado falso es reversible solamente con una agitación vigorosa, sin embargo dicha agitación no puede ser realizada durante la mayoría de las operaciones de cementaciones, particularmente si la lechada de cemento es mezclada continuamente. La adición de un dispersante puede ser utilizada para reducir el impacto reológico del fraguado falso [28].

3.1.4.8. Efecto de envejecimiento

El desempeño del cemento puede ser afectado significativamente por la exposición al ambiente y/o altas temperaturas durante su almacenamiento en sacos o silos. Las principales afecciones sobre el cemento del pozo incluyen lo siguiente:

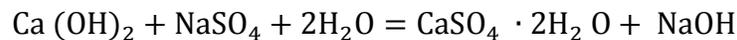
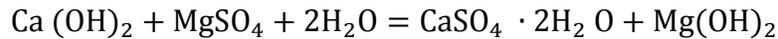
- Incremento del tiempo de fraguado
- Disminución de la resistencia a la compresión
- Disminución de calor de hidratación
- Incremento de viscosidad de la lechada

Los efectos se deben principalmente a la carbonatación de las fases de silicato de calcio hidratado, e hidratación parcial del óxido de calcio (CaO) libre. El tiempo el cual estos procesos ocurren, está directamente relacionado a la humedad relativa del ambiente de almacenamiento [28].

3.1.5. Resistencia a los sulfatos

La presencia del aluminato tricálcico (C₃A) en el cemento por encima del 8% hace que este no sea resistente a los sulfatos, incluyendo el sulfato de sodio (Na₂SO₄) y magnesio (MgSO₄) provenientes de salmueras naturales, que tienen un efecto negativo cuando entran en contacto con la lechada de cemento.

Estos sulfatos reaccionan con el hidróxido de calcio precipitado (Ca(OH)₂) para formar hidróxido de sodio (Na(OH)) y de magnesio (Mg(OH)₂), así como sulfato de calcio (CaSO₄), tal cual se muestra en la Ecuación 5.



Ecuación 5.- Reacción del sulfato con el hidróxido de calcio

El sulfato de calcio (CaSO_4) reacciona con aluminato tricálcico (C_3A) para formar Etringita (trisulfuro de aluminato de calcio), la cual causa una expansión del material. La expansión ilimitada del cemento causa fractura del material e incluso daños al revestidor.

La resistencia al ataque a los sulfatos (SO_4) puede incrementarse disminuyendo la cantidad de aluminato tricálcico (C_3A) presente en el cemento.

3.1.6. Retrogresión y uso de la harina de sílice

A temperatura por encima de los 110°C el cemento pierde sus propiedades físicas, la resistencia a la compresión, por lo que no se alcanzan los valores esperados para este material.

Esto es lo que se conoce como el fenómeno de retrogresión. Este fenómeno puede atribuirse a la metamorfosis que sufre la fase de silicato de calcio hidratado (C-S-H), la cual presenta una estructura amorfa convirtiéndose en una nueva fase llamada alfa silicato di cálcico hidratado.

El material presente en esta última fase es altamente cristalino y más denso que el de la fase de silicato de calcio hidratado (C-S-H), pero debido a que es mucho más compacto aumenta su porosidad.

Esto trae como consecuencia la disminución de la resistencia a la compresión e incremento a la permeabilidad, el problema de la retrogresión puede ser prevenido por la reducción de la relación de óxido de calcio/dióxido de silicio (CaO/SiO_2), la cual se logra reemplazando parcialmente al cemento por cuarzo molido (material puzolánico).

El cemento fraguado resultante tiene mayor resistencia a la compresión, menor permeabilidad y menos cantidad de hidróxido cálcico (Ca(OH)_2) libre, por lo que es más resistente a los sulfatos (SO_4) y otros fluidos corrosivos. La harina de sílice es usualmente empleada en cementación de pozos en donde las temperaturas son mayores a 110°C [29].

3.2. Condiciones en el diseño de una lechada

3.2.1. Diseño de la lechada

La lechada de cemento es un producto químico de composición compleja. Con los actuales productos químicos que existen en el mercado se puede alterar su comportamiento, ya sea para acelerar o retardar el fraguado, para aumentar o reducir la viscosidad, densidad, etc., todo para un óptimo diseño de la lechada de cemento [30].

En el diseño de la lechada se debe considerar una planeación previa para poder realizarla, dicha planeación contiene los siguientes aspectos: Diámetro del agujero, diámetro de la tubería de revestimiento, profundidad total, cima del cemento, profundidad de la última tubería de revestimiento cementada, densidad de la lechada de cemento, temperatura de fondo, densidad actual del fluido de perforación, densidad mínima de fluido de perforación (lodo) permisible o presión de formación, presión de fractura, rendimiento de la lechada, clase de cemento a utilizar, requerimiento y calidad en el sitio de agua para el mezclado, aditivos.

3.2.2. Factores que afectan la lechada de cemento

Las condiciones del pozo, y los posibles problemas durante la perforación (pérdida, flujos, etc.), tipos de terminación y temperaturas del fondo deben ser considerados en el diseño de una cementación para un pozo petrolero. Los siguientes factores afectan el diseño de la lechada de cemento [31]:

- Condiciones de presión, temperatura y tiempo bombeable.
- Viscosidad y contenido de agua de la lechada de cemento.
- Tiempo de contacto.
- Fuerza del cemento requerida para soportar la tubería.
- Composición del agua requerida.
- Comportamiento (sensibilidad y aditivos) del fluido de perforación.
- Densidad de la lechada.
- Pérdida de circulación.
- Calor de reacción.
- Permeabilidad de la lechada.
- Control de filtrado.

3.2.3. Condiciones de presión, temperatura y tiempo bombeable

La presión y la temperatura son dos factores que influyen en el diseño de lechadas. La temperatura influye con mayor proporción, ésta aumenta conforme se incrementa con rapidez la resistencia y la lechada de cemento se deshidrata con mayor velocidad.

Mencionando a los dos factores principales (presión y temperatura), estos afectan el tiempo de bombeo de la lechada de cemento y la compresión que se desarrolla después de fraguar.

Considerando las temperaturas circulantes y estáticas de fondo, podemos prevenir el retardamiento de la lechada de cemento, conociendo la temperatura de la cima, así como la de la base de la tubería de revestimiento a cementar.

La temperatura circulante de fondo es la temperatura a la cual el cemento se encuentra expuesto durante una operación y por consiguiente se debe de considerar cuando

realicemos pruebas de espesamiento a alta presión y la alta temperatura de las lechadas de cemento para la correcta selección de aditivos.

Por otra parte la temperatura estática de fondo es importante para el desarrollo de la resistencia compresiva de un sistema de cemento dado. Durante la cementación forzada, donde se tiene poca aceptación el efecto de enfriamiento es menor por ser menor el fluido del pozo que precede a la lechada.

El tiempo que toma una lechada de cemento para alcanzar el fondo depende del tamaño de la tubería como del gasto de desplazamiento. Para determinar el tiempo de bombeo de una lechada, se toman como bases las gráficas de gastos de desplazamientos, potencia requerida, volumen de lechada, tamaño del pozo y de la tubería de revestimiento.

Los datos de fuerza compresiva están basados en las presiones y temperaturas del pozo e indican el tiempo requerido para que el cemento desarrolle dicha fuerza que debe ser suficiente para soportar la tubería [32].

3.2.4. Viscosidad y contenido de agua de la lechada de cemento

Las lechadas de cemento con excesiva relación de agua, resultan en fraguados de cementos débiles. Para lograr una mayor eficiencia de desplazamiento del fluido de perforación (lodo) y permitir tener una mayor adherencia de la lechada de cemento entre la formación y la tubería, por lo cual se requiere considerar una viscosidad o consistencia adecuadas [32].

Esto se hace mezclando la lechada de cemento con una cantidad de agua, para obtener un volumen determinado de lechada a fraguar igual al volumen de lechada sin separación de agua libre.

Para lograr una determinada viscosidad de lechada se requiere considerar el tamaño de partículas en la cantidad de agua de mezclado, el área de la superficie y el tipo de aditivos. A esas cantidades de agua se les han dado términos específicos y se definen a continuación.

3.2.4.1. Agua libre

Es la cantidad de agua separada de la lechada, el contenido de agua libre en una muestra de lechada en el campo puede indicar que la lechada no se agitó lo suficiente como para obtener un buen mezclado, o se usó agua en exceso. Si la lechada se mueve hasta terminar su tiempo bombeable, el exceso de agua dará un producto fraguado permeable, este cemento fraguado será susceptible a la invasión de fluidos; si la lechada se mueve solamente un tiempo corto después de ser mezclada y posteriormente se mantiene estática, formará bolsas de agua libre (puentes de agua) y canalización. Por ello, es de suma importancia usar la cantidad de agua especificada por el Instituto Americano del Petróleo (API) [6][7].

3.2.4.2. Agua mínima

Los valores de agua de mezclas máximas y mínimas representan un rango y no son fijos, por ello no se consideran para las pruebas de laboratorio. El agua especificada de acuerdo a los procedimientos de pruebas según el Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10A, refiriéndose al agua óptima y la cantidad usada para todas las pruebas estándar [6][7].

3.2.4.3. Agua optima

Es la cantidad de agua que da a la lechada las mejores propiedades para su aplicación particular. El Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10A establece el agua normal, nombre con el que también se le conoce al agua óptima de una lechada de cemento [6][7].

3.2.5. Tiempo de contacto

El tiempo de contacto específico depende principalmente del tiempo de trabajo, de las condiciones del pozo y del volumen de cemento que va a ser bombeado. Cuando las condiciones de colocación de la lechada son críticas, deben hacerse pruebas en laboratorio con el probador de tiempo de contacto a presión y temperatura, este aparato aplica presión y temperatura a la lechada, una medición continua de la consistencia es reportada en una gráfica y el límite de bombeabilidad es alcanzado cuando la torsión en el batidor de la tasa de lechada alcanza 100 Unidades Birdan.

3.2.6. Fuerza del cemento requerida para soportar la tubería

La resistencia a la compresión se incrementa con la densidad de la lechada. La fuerza compresiva es la base para las esperas del fraguado del cemento, en la decisión del tiempo de espera de fraguado es importante considerar lo siguiente:

- Conocer que tan fuerte debe estar el cemento antes de que la perforación pueda continuar.
- Entender las características del desarrollo de la fuerza compresiva de los cementos en uso común.

Para soportar la tubería de revestimiento no son siempre requeridas grandes fuerzas del cemento, el incrementar la densidad de la lechada disminuye el tiempo requerido para desarrollar una adecuada fuerza compresiva. Con la densificación se incrementa la fuerza y el calor de hidratación del cemento [32].

3.2.7. Composición del agua requerida

Los requerimientos del agua de mezclado pueden variar, dependiendo principalmente de la clase de cemento y densidad de la lechada. Muchos trabajos de cementación utilizan agua de la misma localización.

Los requerimientos de volumen pueden ser considerables si la densidad es baja. El agua dulce (contenido de sólidos menor a las 500 ppm) de preferencia, pero cualquier agua potable es buena para el cemento.

Los carbonatos y los bicarbonatos tienen un efecto impredecible sobre el tiempo de fraguado; deben ser evitadas las aguas con alto contenido de los componentes mencionados (mayor de 2,000 ppm).

La calidad del agua de mezclado es un importante parámetro para la planeación de la cementación. La hidratación y el curado de la lechada de cemento pueden reaccionar diferente con la variación de la cantidad de sales, calcio, o magnesio en el agua de mezclado.

Es recomendable que el laboratorio piloto desarrolle pruebas con una muestra actual de agua y de cemento para obtener una buena estimación del tiempo de bombeo y resistencia a la compresión [33].

3.2.8. Comportamiento (sensibilidad y aditivos) del fluido de perforación

La eliminación efectiva de los fluidos de perforación durante el desplazamiento de la lechada es un problema, ya que la contaminación y dilución por el fluido de perforación (lodo) puede dañar los sistemas de cementación, así como también ciertos productos químicos en el fluido de perforación (lodo) y enjarre.

Cuando en una operación se requiere colocar un tapón de cemento, es necesario considerar una posible contaminación de este, ya que existe una debilidad del cemento cuando es perforado debido al bajo volumen de cemento utilizado durante la operación.

3.2.9. Densidad de la lechada.

La densidad es generalmente considerada como la propiedad más importante y comúnmente medida. Se relaciona directamente a la presión hidrostática ejercida en el pozo por el cemento. La densidad del cemento es un importante criterio de diseño. La densidad de la lechada siempre deberá ser suficiente para mantener el control del pozo, o en su caso deberá ser menor que la presión de fractura de la formación tal que impida problemas de pérdidas de circulación.

En operaciones de campo, la densidad de la lechada de cemento es determinada por una balanza de lodos, pero en la actualidad hay dispositivos electrónicos integrados a las mezcladoras o al sistema de mezclado que esté en uso, para ir observando la densidad de la mezcla y siendo registrada en una terminal de computadora para su control.

3.2.10. Pérdida de circulación

La pérdida de circulación se puede identificar en la superficie cuando se obtiene gasto menor en el flujo que sale del espacio anular con respecto al gasto que se tiene en el bombeo dentro del pozo, ésta se define como la pérdida del fluido de perforación o de cemento desde el pozo hacia las formaciones superficiales.

La pérdida de circulación se puede obtener cuando existen formaciones muy permeables como estratos de grava, cavernas, o cuando hay una formación fracturada o un rebase de la presión de fractura.

En la selección de materiales y equipo para controlar la pérdida de circulación se deben tomar en cuenta dos consideraciones importantes; el tamaño de las partículas a manejar deben ser de tamaño adecuado para que el equipo de bombeo pueda manejar y el espacio poroso ser menor que el de estas partículas, ya que de lo contrario no sellaría ni obturaría las aberturas de la formación, y la efectividad de estos materiales debe de ser no solamente para laboratorios sino que también de resultados de campo.

3.2.11. Calor de reacción

El calor de reacción o calor de hidratación, está influenciado por la composición química del cemento, aditivos y por las condiciones del pozo, en el cual se tiene cierta temperatura de formación, cuando es muy alta, la reacción del calor es muy rápida, es decir se genera una reacción exotérmica que libera una cantidad considerable de calor, y todo estará en función de la cantidad de materia que se contenga en el medio.

La reducción de la presión hidrostática en el espacio anular durante un proceso de hidratación del cemento resulta una canalización en el pozo, con lo cual es necesario rotar

la tubería para reducir la probabilidad de generar una canalización. Un fluido tixotrópico (lechada) al quedar en reposo, tienden a formar geles y adherirse a las paredes del pozo.

3.2.12. Permeabilidad de la lechada

La mayoría de las lechadas tienen una permeabilidad mucho menor que la de las formaciones a las que se encuentra sometida. Con base en esto, el Instituto Americano del Petróleo (API) ha especificado un sistema de medición de esta propiedad de las lechadas de cemento, mediante un permeámetro.

3.2.13. Control de filtrado

Mediante un buen control de filtrado se puede prevenir la restricción del flujo, ya que la pérdida de filtrado en una formación permeable causará un aumento en la viscosidad de la lechada, y las lechadas de cemento quizás fallen para transmitir una alta presión hidrostática uniforme antes del fraguado inicial.

Por consiguiente debemos considerar los factores que intervienen en las causas de pérdida de filtrado de las lechadas de cemento, las cuales son el tiempo, presión, permeabilidad y temperatura.

El filtrado es forzado a salir del cemento, aumentando la densidad y la viscosidad de la lechada y por lo tanto reduce el tiempo de bombeo e incrementa la fricción. Sin embargo la pérdida de filtrado se puede controlar con aditivos.

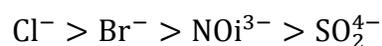
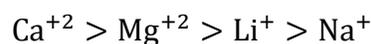
3.3. Aditivos para el diseño de la lechada

Los aditivos son sustancias que permiten adaptar los diferentes cementos petroleros a las condiciones específicas de trabajo. Pueden ser sólidos y líquidos. Muchos aditivos son conocidos por su nombre comercial usado por las compañías de servicios de cementación. Los aditivos de cemento pueden ser usados para: Variar la densidad de la lechada, cambiar la resistencia a la compresión, acelerar o retardar el tiempo de fraguado, control de filtrado y pérdida de fluido, reducir la viscosidad de la lechada.

El cemento con aditivos es un cemento al que se han modificado sus propiedades introduciendo elementos añadidos para mejorar su plasticidad, dureza, resistencia y fraguado [34].

3.3.1. Aceleradores

Son productos químicos que reducen el tiempo de fraguado a las lechadas de cemento. Incrementan la velocidad de desarrollo de resistencia a la compresión. Son usados cuando el tiempo de fraguado del cemento resulta ser más largo que el requerido para mezclar y desplazar la lechada. Actúan rompiendo un compuesto gelatinoso que se forma alrededor de las partículas de cemento cuando comienza el proceso de hidratación, permitiendo una rápida penetración del agua mostrándose en la Ecuación 6 [35]:



Ecuación 6.- Eficiencia de la aceleración.

Los aceleradores son especialmente importantes en pozos poco profundos donde las temperaturas son bajas y por tanto la lechada de cemento puede tomar un largo periodo de tiempo para fraguar. En pozos profundos las altas temperaturas estimulan el proceso de fraguado y los aceleradores pueden no ser necesarios. Los aceleradores de fraguado más comunes se describen a continuación.

3.3.1.1. Cloruro de calcio (CaCl₂)

Esta sal se dosifica de 2.0 a 4.0% por peso de cemento, dependiendo del tiempo de bombeabilidad que se desea obtener. Es el producto que exhibe mayor control en el tiempo de bombeabilidad. Los resultados no son predecibles si la concentración excede el 6.0 %. En la Tabla 3 se muestran los tiempos de bombeabilidad a diferentes porcentajes de cloruro de calcio.

Tabla 3.- Tiempo de bombeabilidad del cloruro de calcio en el cemento clase "A" [35]

Cloruro de calcio %	API Pruebas de cementación en tuberías		
	305 m	610 m	1 220 m
0.0	04:40	03:36	02:25
2.0	01:55	01:30	01:04
4.0	00:50	00:47	00:41
	API Pruebas de cementación forzada		
0.0	03:30	02:49	01:50
2.0	01:30	01:20	00:55
4.0	00:48	00:43	00:35

3.3.1.2. Cloruro de sodio (NaCl)

Actúa como acelerador en concentraciones de 2.0 – 2.5 % por peso de cemento. Comúnmente en concentraciones de hasta 10% por peso de agua de mezcla, en

concentraciones entre 10 – 18% es esencialmente neutral y el tiempo de fraguado es similar al obtenido con agua dulce. A concentraciones mayores al 18% retarda el fraguado.

Ventajas: Favorece la adherencia del cemento a formaciones lutíticas, minimiza el daño en zonas sensibles al agua dulce, produce ligera expansión, actúa como dispersante en las lechadas reduciendo su viscosidad.

Desventajas: Puede causar algo de espuma durante su mezclado, tiene problemas de compatibilidad con la mayoría de los reductores de filtrado, en la Tabla 4 se muestran los tiempos de bombeabilidad a diferentes porcentajes de cloruro de sodio.

Tabla 4.- Tiempo de bombeabilidad del cloruro de sodio en el cemento clase “A” [35]

Cloruro de calcio %	API Pruebas de cementación en tuberías		
	305 m	610 m	1 220 m
0.0	04:40	03:36	02:25
2.0	01:55	01:30	01:04
4.0	00:50	00:47	00:41

3.3.1.3. Agua salada

Es ampliamente usado para preparar lechadas de cemento en locaciones costa afuera. El agua de mar contiene arriba de 25 g/l de cloruro de sodio (NaCl), lo que resulta en ser un excelente acelerador.

3.3.1.4. Sulfato de calcio (CaSO₄)

Es un material que por sí mismo posee características cementantes y tienen fuerte influencia en expandir el cemento fraguado; como acelerador se dosifica basándose en el tiempo que se desea y la temperatura a la cual se va a trabajar. Su concentración varía del

50 – 100% por peso del cemento. Se debe hacer notar que altas concentraciones de este aditivo actúan como retardadores de fraguado [36].

3.3.2. Retardadores

Son productos químicos que prolongan el tiempo de fraguado inicial de las lechadas de cemento y brindan la posibilidad de trabajar el cemento en un amplio rango de temperatura y presión. En pozos profundos, las altas temperaturas reducen el tiempo de bombeabilidad de las lechadas de cemento. Los retardadores se usan para prolongar el tiempo de bombeabilidad y evitar los riesgos del fraguado prematuro. Para temperaturas estáticas por encima de 127 a 135°C se deben medir los efectos de los retardadores a través de pruebas piloto. Los tipos más comunes de retardadores son lignosulfonatos de sodio y calcio no refinados [37].

3.3.2.1. Lignosulfonato

Se componen de sales de ácidos lignosulfónicos de sodio y calcio. Son polímeros derivados de la pulpa de la madera. Usualmente son compuestos no refinados y contienen varias cantidades de compuestos sacaroides con un peso molecular promedio de 20 000 a 30 000, los retardadores de lignosulfonatos son efectivos con todos los cementos y se dosifican en un rango de 0.1 – 1.5 % por peso de cemento. Son efectivos hasta 122°C de temperatura de circulación en el fondo del pozo y hasta 315°C cuando se mezcla con borato de sodio [37].

Los retardadores de lignosulfonatos han sido usados muy exitosamente, retardan toda clase de cemento del Instituto Americano del Petróleo (API), en profundidades de 3 659 a 4268 metros o en rangos de temperatura de 127 a 144°C. Estos también han sido usados para incrementar la bombeabilidad de los cementos clase “D” y “E” en pozos de alta temperaturas (149°C) [37].

3.3.2.2. Ácido hidroxilcarboxílicos

Los ácidos hidroxilcarboxílicos contienen grupos hidroxílicos (OH) y carboxílicos (COOH) en su estructura molecular. Son retardadores poderosos y se aplican a un rango de temperatura de 93°C a 143°C.

Otro ácido hidroxilcarboxílico con un fuerte efecto retardante, es el ácido cítrico. Este también es efectivo como dispersante de cemento, normalmente se usa en concentraciones de 0.1 – 0.3 % por peso de cemento [38].

3.3.2.3. Organofosfonatos

Se aplican a temperaturas de circulación tan altas como 204°C. Presentan insensibilidad a variaciones sutiles de la composición del cemento y tienden a bajar la viscosidad de lechadas densificadas [39].

3.3.3. Reductores de densidad

Son materiales que reducen la densidad de las lechadas de cemento y/o la cantidad de cemento por unidad de volumen por producto fraguado. Los extendedores se usan para reducir la densidad de la lechada en lugares donde la hidrostática generada por la lechada, excede la resistencia a la fractura de ciertas formaciones.

Al reducir la densidad del cemento la generación de la resistencia a la compresión inmediatamente disminuye y el tiempo de bombeabilidad se incrementa. El uso de estos aditivos permite añadir más agua de mezcla, por lo tanto incrementa la cantidad de lechada

a ser producida por cada saco de cemento (por tal motivo también son llamados extendedores). Los aditivos reductores de densidad más comunes se describen a continuación.

3.3.3.1. Bentonita

Es por mucho el aditivo más comúnmente usado para reducir la densidad de la lechada de cemento. Requiere el 530% de agua de su propio peso; es decir 5.3 litros de agua por kg de bentonita, se puede dosificar hasta un 4% por peso de cemento sin que perjudique al cemento fraguado. El incremento del rendimiento por adición de bentonita se puede observar en la Tabla 5.

Tabla 5.- Resistencia a la compresión [40]

			Resistencia a la compresión (kPa)				
Clase de cemento	Bentonita (%)	Tiempo (hrs)	27°C	38°C	49°C	60°C	71°C
G	0	24	12 413	21033	28618	34618	46203
G	4	24	5930	8620	12619	13448	15240
G	8	24	2827	4620	6137	7516	9240

3.3.3.2. Puzolanas

Son cenizas volcánicas que por sí solas no tienen características cementantes, pero que mezcladas con cemento, reaccionan con el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) del cemento. Puede ser usado en mezcla de 50/50 con cementos Portland. Resultando en un ligero decremento de la resistencia a la compresión y un incremento en la resistencia a los sulfatos.

3.3.3.3. Metasilicato de sodio anhídrido

Es muy eficiente y económico. Es compatible con el mayor número de aditivos químicos; maneja un porcentaje variable de agua en función del porcentaje que se utilice. Se dosifica de 1 – 3% por peso de cemento [40].

3.3.4. Densificantes

Son materiales químicos inertes, de alto peso específico y que manejan poco agua. Estos materiales son usados cuando se realizan operaciones de cementación en zonas sobre presurizadas. Los densificantes más comunes se describen a continuación.

3.3.4.1. Barita (Sulfato de bario)

Usados para alcanzar densidades de lechada por encima de las 2.156 gr/cm³. Tienen una gravedad específica de 4.23 y requiere 22% de agua de su propio peso. Este aditivo puede causar una reducción en la resistencia a la compresión y en el tiempo de bombeabilidad. Se dosifica de 20 – 40 % por peso de cemento.

3.3.4.2. Hematita (Fe₂O₃)

La alta gravedad específica de la hematita puede usarse para elevar la densidad de la lechada hasta 2.636 gr/cm³. Tienen una gravedad específica de 5 y requiere el 3% de agua de su propio peso. Se emplea hasta el 50% por peso de cemento, dependiendo del peso que se desea obtener. La hematita reduce significativamente el tiempo de bombeabilidad de las lechadas y además requiere el uso de aditivos reductores de fricción.

3.3.4.3. Arena

Los densificantes seleccionadas pueden generar un incremento de 0.239 gr/cm³ en la lechada de cemento [40]. Tal cual se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6.- Variación de la densidad de la lechada con algunos aditivos [40]

Lechada de cemento	Densidad (gr/cm ³)
Cemento+ material densificante	2.03 - 2.51
Cemento+ sales	1.91 - 2.03
Cemento+ aditivos API	1.79 - 1.91
Cemento+ puzolana	1.55 - 1.79
Cemento+ bentonita	1.43 - 1.79
Cemento+ esferas	0.95 - 1.43
Cemento+ nitrógeno	0.71 - 1.43

3.3.5. Aditivo de pérdida de fluido

Se usan para prevenir la deshidratación de las lechadas de cemento y evitar un fraguado prematuro. Generalmente los reductores de filtrado son productos derivados de celulosa. El valor del filtrado estipulado por el Instituto Americano del Petróleo (API) varía de acuerdo con el tipo de operación a realizar:

- Cementación de tubería de revestimiento: No mayor a 200 cm³.
- Cementación de tubería corta: No mayor a 50 cm³.
- Cementación forzada: De 30 a 50 cm³.

El valor del filtrado del Instituto Americano del Petróleo (API) se mide en cm³ a 30 minutos bajo una presión diferencial de 6896 Pascales. Los aditivos más comunes son:

- Polímeros Orgánicos (celulosas): Se usa en dosificaciones de 0.5 – 1.5%
- Carboximetil hidroxietil celulosa (CMHEC): Es el aditivo más ampliamente usado como controlador de filtrado y se usa en dosificaciones de 0.3 – 1.0% [6][7].

3.3.6. Reductores de fricción (Dispersantes)

Son productos químicos que reducen la viscosidad de las lechadas de cemento y son añadidos para mejorar las propiedades de flujo de las lechadas. Ayudan a obtener regímenes turbulentos con caudales bajos de bombeo y reducen la fricción entre granos y las paredes.

De acuerdo a investigaciones se ha demostrado que la mayor eficiencia en la limpieza del fluido de perforación (lodo) del espacio anular se logra en régimen turbulento; es decir, cuando la lechada de cemento y los colchones de limpieza se desplazan a una velocidad tal que corresponda a un número de Reynolds de 3000 a 4000 o mayor, en función de las características reológicas, índice de consistencia e índice de ley de potencia (n y k). Generalmente, son sales de ácidos grasos y se dosifican del 0.2 – 2.5 % por peso de cemento, también existen [41]:

Polímeros: En dosificaciones de 0.136 - 0.227 gr/sc de cemento.

Sal: En dosificaciones de 0.454 - 7.26 gr/sc

Lignosulfonato de calcio: En dosificaciones de 0.227 - 0.681 gr/sc.

3.3.7. Agentes de control de regresión de la resistencia a la compresión

La harina de sílice evita la regresión de la resistencia a la compresión por efectos de la temperatura. Son silicatos de alta pureza, con una textura que va de malla 100 a 325 para poder tener una distribución grande y homogénea en el cuerpo del cemento.

Normalmente se dosifican al 35% por peso de cemento y requiere el 40% de agua de su propio peso, para la malla 325, para la malla 100 no requiere agua. En pozos geotérmicos con temperatura mayores (hasta 315°C), se emplea harina de sílice al 50% (malla 325) ^[42].

3.3.8. Aditivos especiales

Estos pueden ser: Antiespumantes y Agentes expandidores del cemento fraguado. Debido a la velocidad con que se maneja el cemento en el campo cuando se está elaborando la lechada (aproximadamente 1 ton/min), el cemento tiende a entrapar una gran cantidad de aire, propiciando un erróneo control de la densidad; asimismo, algunos productos químicos ayudan a mantener el aire dentro de la mezcla y dificulta el trabajo de las bombas de alta presión con que se maneja esta para ser bombeada al pozo.

El problema se minimiza mediante el uso de los agentes antiespumantes, lo que eliminan la mayor parte de las burbujas de aire entrapadas. Generalmente son sales orgánicas acidas de solubilidad media y se dosifican del 0.2 – 0.3% por peso de cemento ^[43]. Los expandidores son aditivos que dilatan el producto hidratado, sin que esto sea originado por efecto de la temperatura. Los expandidores empleados comúnmente son.

3.3.8.1. Cloruro de sodio

Su máxima dilatación se obtiene al 18% por peso de agua y a concentraciones mayores se obtiene ligera contracción del cemento fraguado.

3.3.8.2. Cloruro de potasio

Este producto, además de ser eficiente estabilizador de las arcillas, al 5% por peso de agua de mezcla exhibe la misma dilatación que el 18% de cloruro de sodio en el cemento. Otra característica es que al 2% por peso de agua hace que el filtrado de las lechadas que lo contienen sea compatible con la mayoría de los aceites.

3.3.8.3. Perlita expandida

Son partículas volcánicas que han sido expandidas a altas temperaturas (fusión). La gravedad específica de la perlita expandida es de 0.53, lo cual permite la preparación de mezclas livianas competentes de hasta 1.43 kg/l. En muchos casos, el uso de bentonita (2 a 4% cantidad de material adicionado el cemento) previene la segregación de las partículas de perlita en la mezcla. Las partículas de perlita expandida contienen poros que sometidos a alta presión hidrostática colapsan.

Por tanto la gravedad específica de la perlita se incrementa al someter la lechada de cemento a presiones de 6896000 hasta 20688000 Pascales. Esto implica que la densidad final de la mezcla es mayor en fondo del pozo, por lo que en superficie se debe preparar mezclas de cemento-perlita de menor peso [43].

3.3.8.4. Gilsonita

Son partículas provenientes del mineral asfaltita, de gravedad específica de 1.07 y requerimiento de agua de 252 l/m³ lo que hace posible la preparación de mezclas livianas de alta resistencia a la compresión. Es posible el uso de hasta 22.7 gr de gilsonita por saco de cemento Portland, Las partículas de gilsonita son sólidos angulares, de amplio rango de tamaño (hasta 0.6 cm) y son usadas también para prevenir la pérdida de circulación, debido a que su punto de fusión se encuentra por encima de 127°C, el uso de dicho producto está limitado a pozos donde la temperatura del fondo del pozo estático es menor que 127°C [44].

3.3.8.5. Finos de carbón

Como agente alivianador, el comportamiento del carbón es similar a la gilsonita. Su gravedad específica de 1.3 y temperatura de fusión de 538°C, permite usarlo en pozos profundos de alta temperatura en condiciones estáticas. Sin embargo siempre requerirá el uso de la bentonita para la estabilización de la mezcla [45].

3.3.8.6. Microesferas huecas

El uso de mezclas extendidas con microesferas es una técnica que se está desarrollando en los últimos años. Las microesferas son pequeñas esferas llenas de gas con una gravedad específica que varía entre 0.4 y 0.7; lo cual permite la preparación de mezclas de muy bajas densidades (1.018 gr/cm³) y alta resistencia a la compresión en relación con otras mezclas livianas. La resistencia a la compresión de las mezclas livianas con microesferas es por lo general 50 – 60 % mayor que las que obtiene con bentonita o metasilicato de sodio como aditivos alivianadores.

Existen 2 tipos de microesferas que actualmente se usan en cementación: cerámica y vidrio que se diferencian principalmente en la resistencia a la compresión. La aplicación original de las microesferas se dio en las cementaciones primarias de tuberías de superficie y conductoras, donde las cavernas y zonas de baja presión son bastantes comunes. Sin embargo, en los últimos años el uso de la microesfera se ha extendido hacia los aislamientos de zonas productoras y/o de interés de baja presión donde mezclas convencionales implican cementaciones en múltiples etapas.

Inicialmente, el uso de las microesferas estuvo limitado a pozos poco profundos, debido al colapso que estas sufren frente a altas presiones hidrostáticas. Con el desarrollo de las microesferas de vidrio que son capaces de aguantar presiones de hasta 68960000 Pascales, el uso de las microesferas se extiende incluso a pozos muy profundos.

Existen varios tipos de microesferas que se pueden utilizar para reducir la densidad de las mezclas, los cuales son clasificados de acuerdo a la máxima presión hidrostática que pueden soportar.

El tamaño promedio de las microesferas es similar a las partículas del cemento y pueden variar desde 20 – 200 μm con espesor de paredes desde 0.5 – 2 μm . La mayoría de las microesferas de cerámica aguantan presiones de 34480000 Pascales; sin embargo existen microesferas de vidrio que pueden soportar hasta 68960000 Pascales, mucho más costosa que las de cerámica por lo que su uso es muchas veces limitado.

La composición de las microesferas de cerámica está basada en la puzolana derivada de cenizas volcánicas y aluminosilicatos. Como se mencionó anteriormente, las microesferas son susceptibles a romperse y colapsar cuando son expuestas a altas presiones hidrostáticas, dando como resultado que la densidad de la mezcla se incremente.

Es importante asegurar que las microesferas deben ser premezcladas en seco con el cemento y nunca premezclarse en agua debido a que su gravedad específica es menor que el agua. Variaciones en la relación de microesferas y cemento darán como resultado densidades erráticas durante el mezclado. Las microesferas son compatibles con todos los tipos de cemento [46].

3.4.Cementación de pozos geotérmicos y/o petroleros

3.4.1. Generalidades de la cementación

Existen muchos factores que influyen en el diseño de la cementación, dos de los más importantes son, la temperatura y los gradientes de presión. Los principales aspectos de diseño, son [47]:

- Gradiente de fractura.
- Gradiente de poro.
- El diámetro de la tubería de revestimiento.
- Diámetro del agujero.
- Profundidad y diámetro de las tuberías de revestimiento.

La temperatura es la que tiene mayor influencia sobre el diseño ya que esta afecta la resistencia a la compresión que se desarrolla después del fraguado, a medida que la temperatura aumenta la lechada se deshidrata más rápidamente, lo que también aumenta su resistencia.

La temperatura circulante se define como el valor de la temperatura a la cual la lechada de cemento será expuesta durante su colocación en el agujero del pozo, por otra parte la temperatura estática de fondo es la temperatura a la cual estará expuesto el cemento durante la vida del pozo.

Generalmente es calculado con base al gradiente geotérmico de la zona, o bien, por medición directa de la temperatura de un pozo luego de un periodo apreciable de producción, ambas son importantes, sin embargo la que se toma en cuenta es la temperatura circulante [47].

Si la temperatura alcanza valores mayores a 110°C sucede un fenómeno denominado retrogradación del cemento ocasionando la disminución del esfuerzo compresivo sin embargo su solución es sencilla solamente se le agrega harina sílice a lechada de cemento para reducir los efectos de este fenómeno [42].

3.4.1.1. Gradiente de fractura

En la industria petrolera es común relacionar el valor de la presión de fractura con el gradiente de fractura, este es muy importante ya que es utilizado para determinar las profundidades de asentamiento de las tuberías de revestimiento, además de disminuir la posibilidad de tener una pérdida de circulación y se define como el cambio de la presión de fracturamiento con respecto a la profundidad, se expresa en unidades de masa por unidad de volumen.

En el momento de realizar la cementación de una tubería de revestimiento, a lo largo del agujero descubierto, el gradiente de fractura no suele tener un valor fijo, para el diseño de cementación se toma el valor mínimo, ya que este, representa el límite para que no ocurra pérdida de circulación y el fracturamiento de la formación.

Si la columna hidrostática de cemento se extiende de la superficie hasta una profundidad dada, el gradiente mínimo de fractura es el valor máximo de la densidad que puede adquirir la lechada de cemento en condiciones estáticas [47].

3.4.1.2. Gradiente de poro

El gradiente de poro relaciona el valor de la presión de yacimiento con la profundidad, se define como el cambio de la presión de poro con respecto a la profundidad. Este parámetro es muy importante ya que define el valor mínimo de la densidad de la lechada como se ha mencionado anteriormente, esto es válido si la columna hidrostática de cemento se extiende de la superficie hasta la profundidad de asentamiento de la tubería y en condiciones estáticas.

Como suele pasar con el gradiente de fractura, el de poro no exhibe un valor fijo a lo largo del agujero descubierto, por tanto, en el diseño de la cementación solo se toma en cuenta el valor máximo del gradiente de poro.

Es muy importante tener el conocimiento exacto de los gradientes de poro y fractura, ya que estos constituyen la base fundamental para la óptima programación del fluido de perforación, lechadas de cemento y profundidades adecuadas de asentamiento de las tuberías de revestimiento, para mantener el control del pozo consecuentemente se reduce el daño causado por el fluido a las formaciones productoras.

La densidad de la lechada deberá estar dentro de los márgenes del valor del gradiente de poro y el gradiente de fractura, cabe mencionar que la densidad de la lechada deberá ser mayor a la densidad del fluido de perforación (lodo), esto para que el cemento pueda desplazar al fluido de perforación (lodo).

Para fines prácticos es mejor presentar gráficas de gradiente de presiones contra la profundidad durante la perforación y cementación de los pozos. Esto se hace con el propósito de estimar la densidad adecuada de cualquier fluido (lechada de cemento o fluido de perforación) que deban manejarse dentro del pozo, ya que la presión hidrostática que

ejercen es una función de su densidad, ésta debe ser menor al gradiente de fractura y a la vez mayor que gradiente de poro [47]. En la Figura 8 se muestra la variación de la presión de acuerdo a la profundidad del pozo.

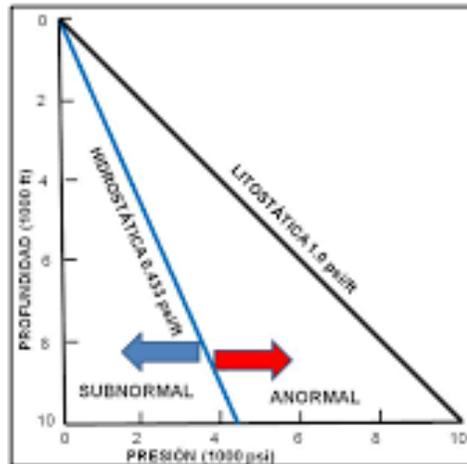


Figura 8.- Gradiente de presión [47]

3.4.1.3. Densidad equivalente de circulación

Otro parámetro de diseño es la densidad equivalente de circulación se define como la densidad en el pozo a condiciones dinámicas en un punto específico y se obtiene sumando a la presión hidrostática del fluido en ese punto más las caídas de presión por fricción arriba del punto señalado, Este parámetro es particularmente importante por dos razones:

Primero la densidad equivalente de circulación debe ser mayor que el valor máximo del gradiente de poro de la formación para evitar que pudiera existir un posible descontrol del pozo.

Segundo la densidad equivalente de circulación debe ser menor que el valor mínimo del gradiente de fractura. Particularmente al final de toda la operación de cementación

primaria. Cuando la columna de la lechada de cemento en el espacio anular en condiciones dinámicas ejerce la mayor presión hidrostática, puede ocasionar pérdidas de circulación por exceder el gradiente de fractura de la formación [47].

3.4.1.4. Efecto de caída libre

Cuando un fluido relativamente pesado es bombeado dentro de una sarta, se produce un fenómeno conocido como “caída libre” o “efecto tubo U”. Este fenómeno tiene lugar por la tendencia natural de los fluidos de alcanzar un equilibrio.

La diferencia de densidades necesarias entre el fluido de perforación y los fluidos bombeados causan desbalances dinámicos durante la colocación del cemento en el pozo. El diferencial de densidad se traduce en caída libre y generación de vacío en la tubería, este efecto tiene enorme importancia en las presiones y velocidad del espacio anular.

Inicialmente, los desbalances internos causan que el cemento que se bombea dentro de la tubería caigan solamente bajo la acción de la gravedad (caída libre), desde el cabezal de cementación y produzca un vacío en la parte superior de la tubería, cuando esto sucede el caudal de entrada del fluido bombeado, es insuficiente para mantener la tubería llena durante la parte inicial del trabajo.

Esto resulta en un caudal de salida mucho mayor al de entrada incrementándose la velocidad del espacio anular y las pérdidas por fricción, a su vez, esto ocasiona que la densidad equivalente de circulación y la presión en el fondo de pozo aumente considerablemente durante el tiempo que dura el efecto de la caída libre.

Luego de algún tiempo, el sistema tiende a equilibrarse, haciendo que caudal de entrada tienda a igualarse con caudal de salida a medida que se llena el interior de la

tubería. En un cierto punto, el caudal de salida es cero, deteniéndose el flujo en el anular. Este evento se confunde fácilmente con una pérdida de circulación total o parcial.

Finalmente, cuando la tubería está nuevamente llena de fluido, la circulación se reinicia y ambos caudales son iguales, de esta manera se dice que el sistema alcanza el equilibrio. Cabe mencionar que si se utiliza un volumen apreciable de bache lavador o espaciador, entonces puede ocurrir un segundo periodo de caída libre, al alivianarse la columna hidrostática en el espacio anular.

Tanto el comienzo como la terminación del efecto de la caída libre pueden detectarse en superficie cuando la presión de bombeo superficial es cero. Es muy importante que al término de la operación, el caudal de entrada y caudal de salida sean iguales ya que si no es así se pone en riesgo la integridad del pozo [47].

3.4.1.5. Lechadas convencionales

En términos generales, dos tipos de lechadas se usan actualmente para la cementación de pozos, a menos que haya otros requerimientos por la hidrostática. El primer tipo es una lechada “neta” o “de cola” con densidades desde 1.860 gr/cm³ hasta 1.980 gr/cm³, dependiendo del tipo de cemento y de la temperatura estática de fondo de pozo, que se usa para anclar la tubería y continuar lo antes posible la perforación.

El segundo tipo es una lechada de relleno que tiene menos densidad y propiedades más pobres, la que, una vez fraguada, desarrollará baja resistencia y alta porosidad que sin embargo alcanzan para proteger y soportar la tubería. Ambas lechadas, tanto la de cola como la de relleno, se emplean para reducir el costo total de un pozo.

Sin embargo existen casos en el cual la presión de las formaciones a cementar se encuentra por debajo de lo normal, donde cementar con mezclas convencionales implica gran riesgo de fractura durante el bombeo [48].

3.4.1.6. Lechadas de baja densidad

Son Lechadas livianas y flexibles, que una vez fraguados, cumplen con los requerimientos necesarios (resistencia a la compresión, flexión y tensión) para la continuación de la perforación así como el aislamiento de zonas productoras durante la vida productiva del pozo.

Todos los cementos sometidos a confinamiento, con el tiempo van a alcanzar una resistencia más o menos equivalente a la de la formación a su alrededor, independientemente del diseño inicial de la lechada.

El uso de lechadas de baja densidad en la cementación de pozos petroleros y geotérmicos presentan las siguientes ventajas: Cementación en etapa única de formaciones de baja presión, donde el uso de mezclas convencionales implicaría pérdidas de circulación durante el bombeo y por tanto sería necesario la cementación en múltiples etapas [49].

3.4.2. Cementación primaria

Se realiza una vez terminada la fase de perforación con la tubería de revestimiento, consiste en bombear cemento hacia el espacio anular. La cementación primaria tiene como principales funciones: Evita el flujo de los fluidos entre las formaciones, fija la tubería de revestimiento con la formación, ayuda a evitar surgencias descontroladas de alta presión detrás del revestimiento, aísla la zapata de revestimiento, aísla las zonas productoras previniendo el flujo cruzado entre los intervalos a diferentes presiones.

La técnica de cementación primaria utilizada consiste en lo siguiente: Circulación del fluido de perforación (lodo), para acondicionar el pozo: Antes de bombear la lechada en el pozo, se lleva a cabo otro proceso; utilizando la bomba del equipo de perforación se hace circular el fluido de perforación en el pozo, con el fin de acondicionar el fluido de perforación (lodo) y lavar el pozo, tal cual se muestra en la Figura 9, Si no se lleva a cabo el acondicionamiento, el paso de fluido por el anular puede verse dificultado por la presencia de sectores con fluido de perforación (lodo) de corte gelificado [32].

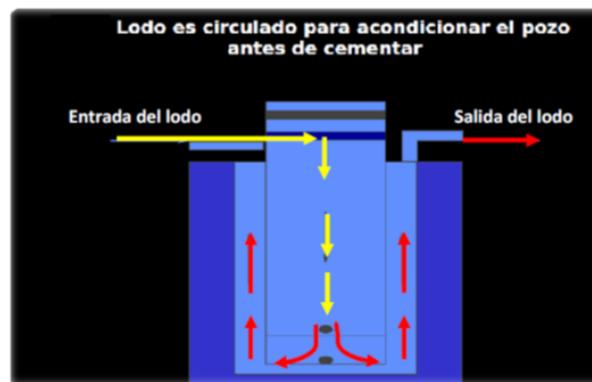


Figura 9.- Limpieza y acondicionamiento del pozo [32]

Lanzamiento del tapón inferior: En los trabajos de cementación primaria, antes y después de la inyección de la lechada de cementación, se lanzan taponeros limpiadores. Estos elementos sirven para separar la lechada de los fluidos de perforación, limpiar las paredes interiores de la tubería de revestimiento y obtener una indicación positiva (presión) de que el cemento ya está en posición fuera de la tubería de revestimiento [32]. Bombeo de bache lavador y espaciador: Antes de bombear la lechada de cementación, por lo general, se bombea un lavador químico o un espaciador densificado, o ambos, para que actúen como separador entre el fluido de perforación y el cemento. Los lavadores químicos son fluidos base agua que pueden utilizarse en espacios anulares pequeños con geometría del agujero regular. Los espaciadores son fluidos densificados que se bombean en flujos turbulentos o laminares. Estos productos sirven para eliminar completamente los fluidos de perforación del anular antes de inyectar la lechada de cementación [32]. En la cual se representa en la Figura 10.

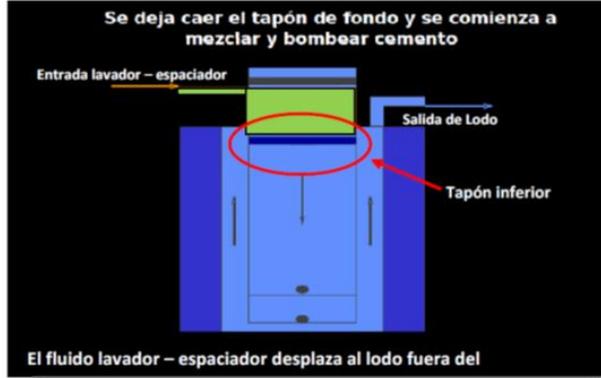


Figura 10.- Bombeo de bache lavador y espaciador [32]

Bombeo de la lechada inicial o de relleno: Esta lechada es de menor densidad, está diseñada para proteger la parte superior del anular del revestimiento ilustrándose en la Figura 11.

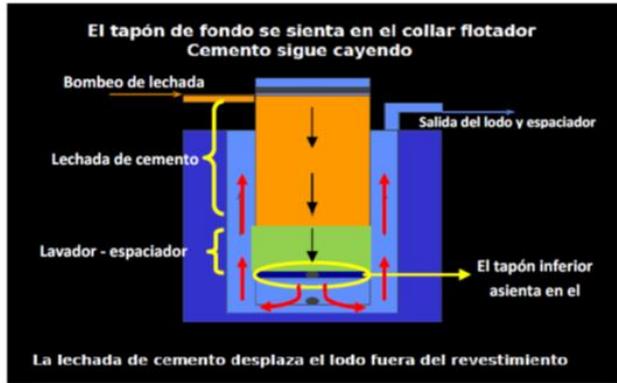


Figura 11.- Bombeo de la lechada inicial o de relleno [32]

Bombeo de la lechada cola: Es una lechada de mayor densidad, diseñada para cubrir la sección inferior del anular desde el fondo del agujero. Normalmente, la lechada cola presenta unas propiedades superiores a las de la lechada inicial. Es esencial que la lechada de cementación tenga la densidad correcta para que sus propiedades sean las deseadas [32], representado en la Figura 12.

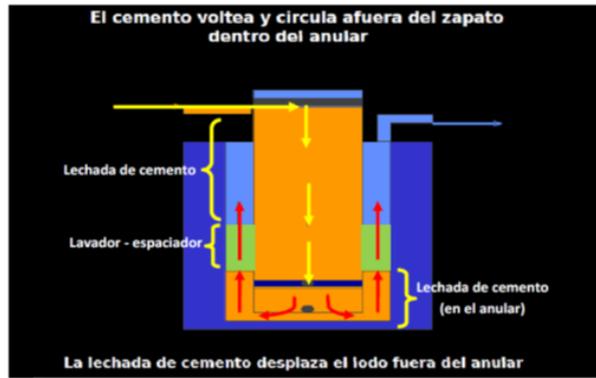


Figura 12.- Bombeo de la lechada cola [32]

Lanzamiento del tapón superior: El segundo tapón limpiador de cementación se denomina tapón superior. Se bombea al final de los trabajos de cementación con el fin de separar la lechada del fluido de desplazamiento que se bombea en la siguiente etapa del proceso, y evitar así que sea contaminada por dicho fluido. Una vez que la lechada ya se ha bombeado en la tubería de revestimiento, el tapón superior se lanza desde la cabeza de cementación [32].

Desplazamiento de las lechadas y tapones con fluido para desplazamiento: A continuación, las lechadas de cementación y los tapones limpiadores se bombean (son desplazados) hacia el fondo del pozo mediante el fluido de perforación u otro fluido. Este fluido de desplazamiento empuja el tapón superior y la lechada hacia abajo por la tubería de revestimiento.

Cuando el tapón limpiador inferior llega al cople flotador, la membrana situada en su parte superior se rompe y la lechada es bombeada, saliendo de la parte inferior de la tubería de revestimiento y subiendo por el anular, cuando el tapón superior llega al tapón inferior, hay un aumento de presión. Las lechadas de cementación se encuentran en el espacio anular y en el recorrido de zapata, representado en la Figura 13.

El proceso habrá finalizado cuando se indique un aumento de presión en la superficie y el proceso de desplazamiento haya terminado. Luego, retornarán de dos a cinco barriles y parará el flujo. Si este flujo de retorno continúa, significa que hay fugas en el cople de flotación [32].

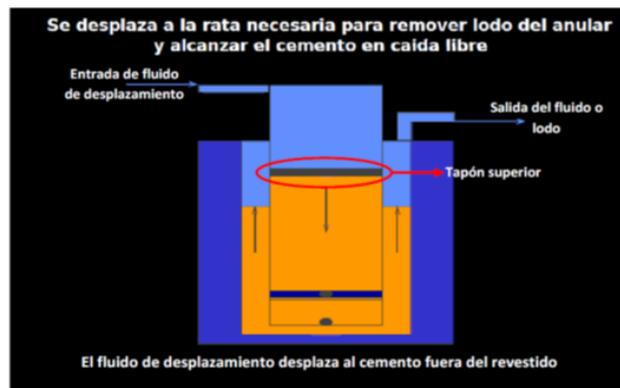


Figura 13.- Desplazamiento de las lechadas y tapones con fluido para desplazamiento [32]

En la Figura 14 se observa la comprobación de retorno de fluido: El cople de flotación está equipado con una válvula de retención que evita que los fluidos regresen por la tubería de revestimiento. Si la válvula está defectuosa, la lechada puede empujar los tapones y el fluido por la tubería de revestimiento, debido al efecto de retorno de los tubos en U.

Al final de un trabajo de cementación, es necesario comprobar que el cople de flotación o la zapata de flotación no presenten fugas. Para realizar esta comprobación se espera a que el fluido retorne a los tanques de desplazamiento de la unidad de cementación.

Si el cople de flotación o la zapata de flotación funcionan correctamente, dejarán que vuelvan de dos a cinco barriles y luego se interrumpirá el flujo. Si este flujo de retorno continúa, significa que el collar de flotación tiene algún defecto [32].

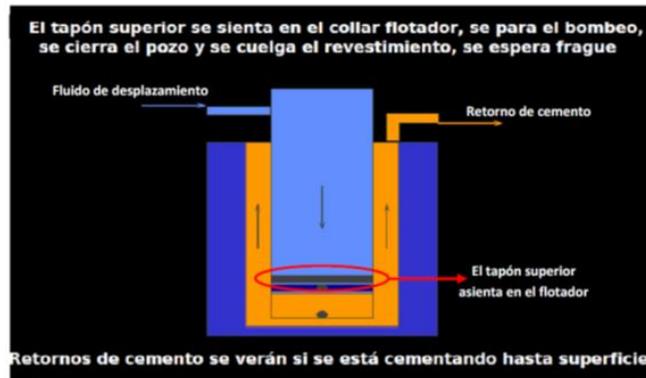


Figura 14.- Comprobación de retorno de fluido [32]

3.4.3. Cementación en una etapa

Básicamente es la más sencilla de todas, la lechada de cemento es ubicada en su totalidad en el espacio anular desde el fondo hasta la profundidad deseada, para esto se requerirá de presiones de bombeo altas lo que implica que las formaciones más profundas deban tener presiones de formación y fractura altas y no permitir que se produzcan pérdidas de circulación por las mismas. Usualmente esta técnica es usada en pozos poco profundos o para cementar la tubería superficial [32].

3.4.4. Cementación en múltiples etapas

Los trabajos de cementación con múltiples etapas se utilizan para separar y aislar zonas. En primer lugar, la lechada de cementación se asienta alrededor de la sección inferior de una sarta de revestimiento con el cemento colocado hasta una profundidad determinada.

A través de los puertos del cople múltiple cementador colocado en la sarta de revestimiento, se cementan de forma sucesiva las etapas superiores. Un cople múltiple cementador es básicamente una junta de revestimiento con puertos que se abren y cierran o

sellan mediante camisas de accionamiento a presión. La cementación de etapas múltiples se utiliza con los siguientes fines [32]:

Reducir la presión hidrostática en las Formaciones que no pueden soportarla presión hidrostática ejercida por una columna larga de cemento, aislar dos zonas con problemas en una misma sección del agujero del pozo, por ejemplo, una zona de alta presión y una zona con una presión de fractura baja. Las tres técnicas de cementación de múltiples etapas más utilizadas son:

- Cementación regular en dos etapas; la Cementación de cada una de las etapas es una operación independiente y distinta.
- Cementación continúa en dos etapas; ambas etapas se cementan en una sola operación continua.
- Cementación en tres etapas; la cementación de cada una de las etapas es una operación independiente y distinta.

4. Capítulo 4.- Pruebas de laboratorio y campo

4.1. Selección del pozo

En la actualidad se desarrollan las perforaciones de los pozos en la zona identificada como Cerro Prieto IV. Las características químicas de los fluidos en esta zona son más agresivas. El pozo 541D se encuentra localizado en Cerro Prieto IV, actualmente en operación desde el día 15 de septiembre de 2016, los fluidos producidos por esos pozos presentan un carácter ácido.

La entalpía de descarga de estos pozos es mayor que la entalpía de la fase líquida a la temperatura de yacimiento, lo que indica un proceso de ebullición, producido por la pérdida de presión en el yacimiento, lo que favorece el transporte o arrastre de especies ácidas hacia las tuberías de transporte de vapor, siendo predominantes el dióxido de carbono (CO_2) y/o ácido sulfhídrico (H_2S) [1].

En la Figura 15, se muestra mapa de concentración de dióxido de carbono (CO_2) del campo de Cerro Prieto, donde se observa que las zonas de mayor concentración se ubican hacia el este del campo, que es precisamente donde se ubica el pozo 541D.

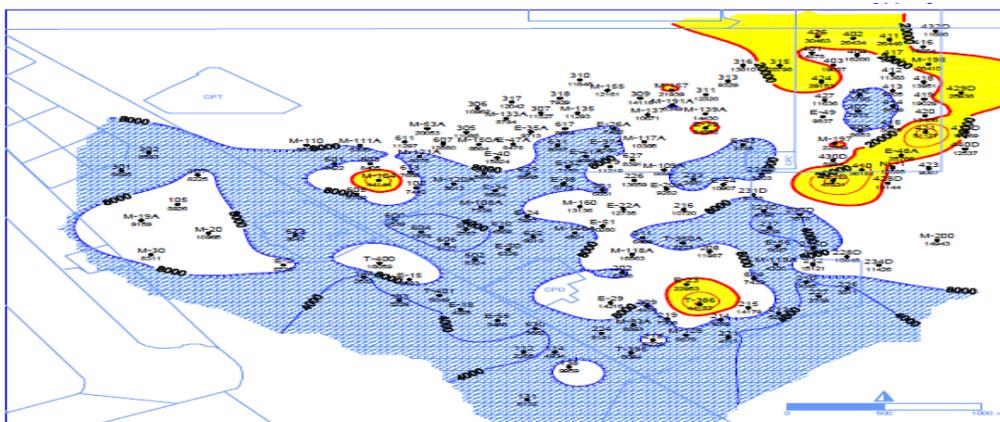


Figura 15.- Concentración de dióxido de carbono CO_2 en el año 2014

En la Figura 16 se muestra el estado mecánico del pozo, este pozo cuenta con una profundidad de 3155 m, una producción de vapor de 75 ton/h, temperatura de 350°C y presión de cabeza de 65 kg/cm².

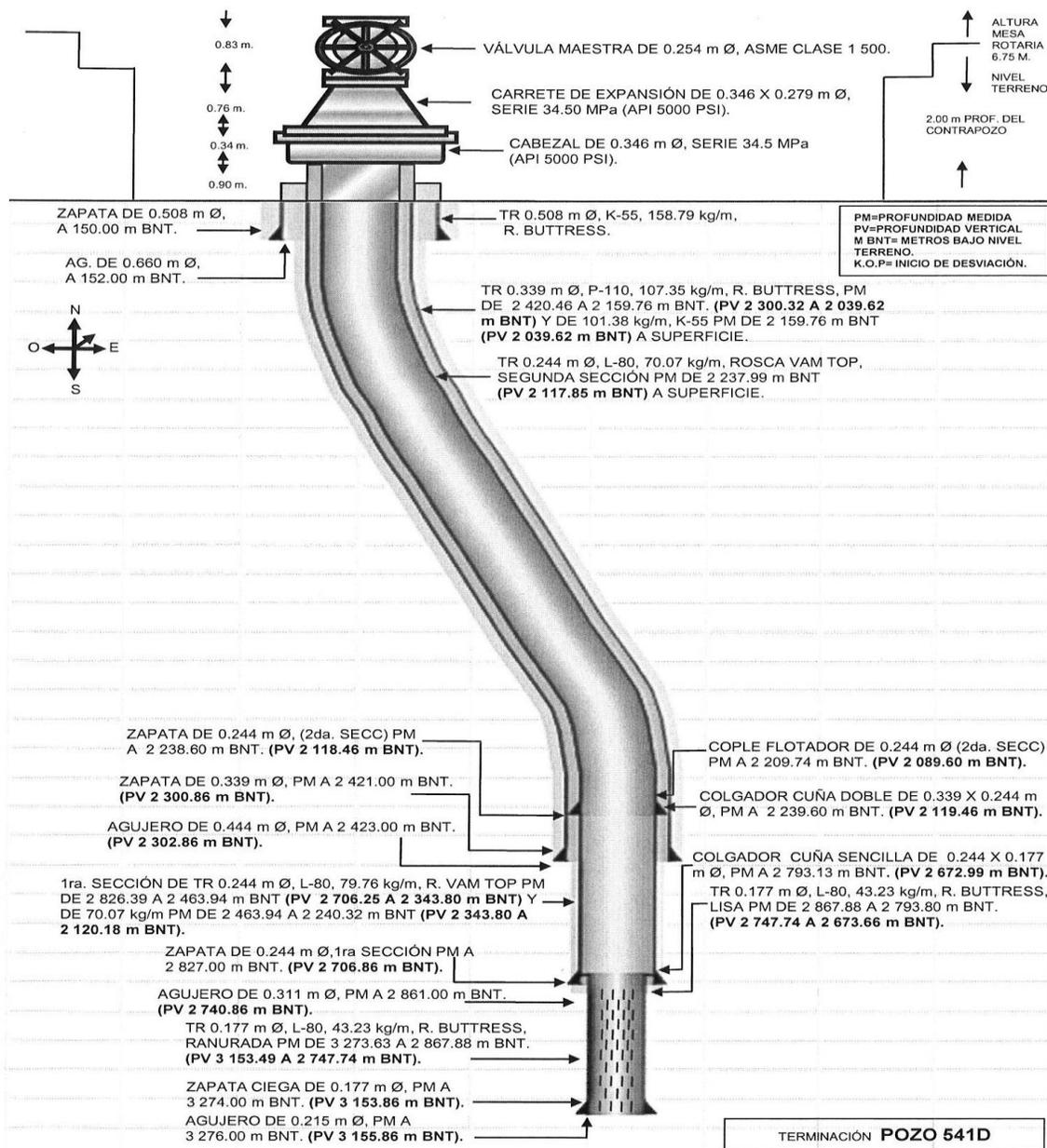


Figura 16.- Esquema mecánico del pozo 541D

En la Figura 17 se observa el separador primario liquido-vapor en el cual se recolectó y se analizó muestras de agua, con la finalidad de conocer la composición química de los fluidos geotérmicos producidos por el pozo 541D, los resultados se plasman en la Tabla 7.



Figura 17.- Conexiones superficiales del pozo 541D

Tabla 7.- Composición química (mg/kg) de líquido y gas al entrar al separador

Fase líquida				Fase vapor			
Especie	ppm	Especie	ppm	Especie	ppm	Especie	bar-abs.
B	19.2471	CO ₂	3329.73	CO ₂	13 633.14	CO ₂	8.26E-02
SiO ₂	732.87	H ₂ S	173.02	H ₂ S	605.25	H ₂ S	1.77E-03
Na	6906.73	NH ₃	32.46	NH ₃	0.64	NH ₃	9.65E-06
K	1581.71	H ₂	1.67	H ₂	46.68	H ₂	5.95E-03
Mg	0.066	O ₂	0	O ₂	0	O ₂	0.00E+00
Ca	228.82	CH ₄	12.82	CH ₄	324.53	CH ₄	5.21E-03
SO ₄	0	N ₂	1.05	N ₂	46.78	N ₂	4.30E-04
Cl	12230.94	H ₂ O	1.43E+01				

4.2. Diseño y construcción de equipo para especímenes de cemento.

Se diseñó un dispositivo contenedor para colocar en su interior los especímenes de cemento de las diversas mezclas, con la finalidad de exponerlos a los fluidos producidos por el pozo 541D.

Esta cámara se construyó con material de desecho y sobrantes de las operaciones de perforación, para lo cual se utilizó un metro de tubería de 0.508 m de diámetro grado de acero K-55, adicionalmente se realizaron trabajos de soldadura para colocar una placa de

acero inoxidable con un espesor de 0.012 m en el extremo del tubo, con orificios de entrada del fluido de 0.050 m de diámetro y en el otro extremo se colocó una brida con placa de acero inoxidable con un espesor de 0.012 m y con diámetro 0.762 m, se utilizó empaque de neopreno del mismo diámetro, para garantizar la hermeticidad del sistema, con orificios de salida de 0.050 m de diámetro para permitir el paso del fluido proveniente del pozo.

En el interior de la cámara se colocó un mampara para minimizar el efecto erosivo debido al choque del flujo sobre los especímenes de cemento, así como dos orificios de 0.015 m de diámetro para la instalación de un manómetro de presión diferencial e indicador de temperatura (termómetro), un orificio más de 0.009 m de diámetro con la el objeto de eliminar la mayor cantidad de agua que se pudiera alojar en el interior de la cámara, la figura 18 presentan diversas tomas del dispositivo contenedor.



Figura 18.- Instalación de mampara para minimizar la erosión y cámara para alojar especímenes

Se colocaron divisiones en el interior del dispositivo contenedor para identificar de manera correcta los diferentes especímenes de cemento, tal cual se muestra en la Figura 19.



Figura 19.- Divisiones para alojar diferentes especímenes

Para la instalación de la cámara se utilizó 15 m lineales de tubería de 0.050 m de diámetro, cedula 80 acero al carbón, así como dos válvulas de 0.050 m de diámetro ASME clase 600, para desviar el flujo, cuando se requiera retirar los especímenes de cemento en el tiempo, como se muestra en la Figura 20.



Figura 20.- Válvula de 0.050 m de diámetro

En la Figura 21, se muestra la instalación de la cámara sobre una purga de la válvula esférica del separador primario de líquido-vapor.



Figura 21.- Instalación de cámara de especímenes para pruebas

Con la finalidad de minimizar la transferencia de calor de la cámara con el medio ambiente, se aisló térmicamente con una capa de fibra de vidrio de 15 mm, y se acondiciono con aislante de construcción, tal cual se muestra en la figura 22.



Figura 22.- Aislamiento de cámara de especímenes para pruebas

4.3. Diseño de laboratorio en especímenes de cemento

La efectividad de cualquier trabajo de cementación depende de llevar a cabo una preparación meticulosa y precisa de los equipos, materiales y personal, así como del diseño y las pruebas del trabajo bajo las normas ya establecidas.

Los ensayos realizados en laboratorios para el cemento, tienen la función de evaluar el desempeño y las características químicas de las lechadas, mediante la medición de propiedades bajo condiciones de fondo de pozo.

El Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10B2 [6] determina las prácticas recomendadas para las pruebas de laboratorio que se llevan a cabo con las lechadas de cemento para pozos geotérmicos y/o petroleros, así como sus aditivos.

Se prepararon unas series de especímenes de cemento clase “G” con alta resistencia a los sulfatos y sus respectivos aditivos, usualmente utilizadas en pozos del campo geotérmico de Cerro Prieto, con diferentes densidades de 1.437, 1.650, 1.882, 1.887 gr/cm³, por otra parte se realizó la preparación de especímenes de prueba utilizando el “ sistema de cemento Permaset” desarrollado por la compañía Backer Hughes para cementaciones de pozos el cual está diseñado para estar expuestas a fluidos con contenido de dióxido de carbono (CO₂) y ácido sulfhídrico (H₂S) con densidad de 1.887 gr/cm³, los cuales interactuaran con el fluido proveniente del pozo 541D, el procedimiento de estas pruebas y características de cada lechada que se describen en la Figura 23.

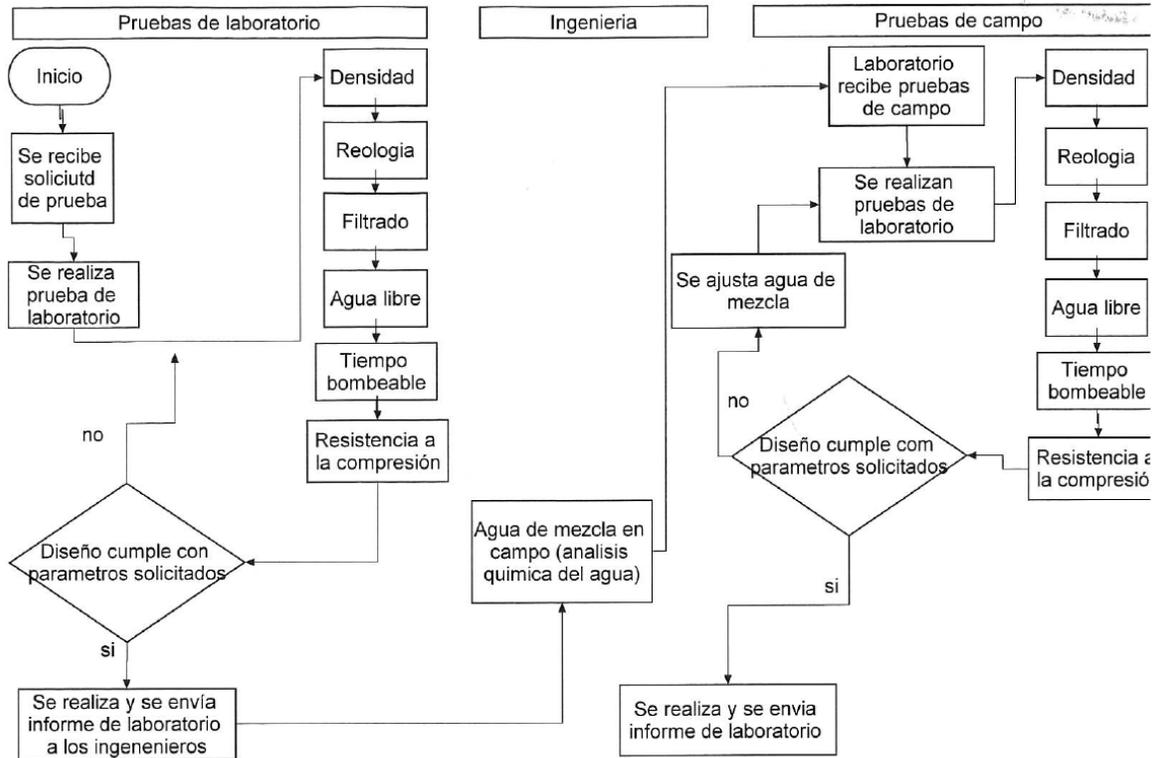


Figura 23.- Elaboración de pruebas de laboratorio

En la Figura 24, se muestra la forma de pesar la cantidad de agua, cemento y aditivos en una balanza electrónica

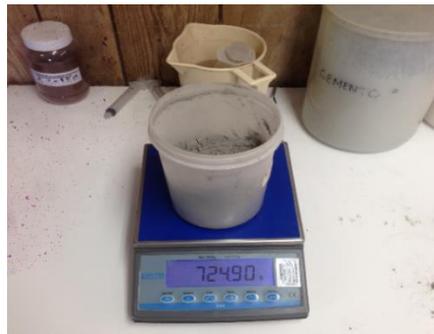


Figura 24.- Peso de cemento, aditivos y agua de mezcla

En la Figura 25 se muestra el mezclador API para agua, cemento y aditivo.



Figura 25.- Mezcladora de alta velocidad API

La mezcla se realiza de la siguiente manera: Por 15 segundos a 4000 rpm se mezclan los aditivos, y luego por 35 segundos a 12000 rpm toda la lechada, tal y como lo establece la norma API 10B2 [6], mostrándolo en la Figura 26.



Figura 26.- Mezcla de cemento agua y aditivos

En la Figura 27, se muestra la balanza presurizada con la cual se mide la densidad de la lechada.



Figura 27.- Balanza presurizada

En la Figura 28, se observa que después de mezclar la lechada en la mezcladora API, se pasa al consistómetro atmosférico para simular las condiciones de mezclado que soportará la lechada antes de ser bombeada al pozo.



Figura 28.- Consistometro atmosférico

Se mide la reología de la mezcla en el viscosímetro FANN donde se determina el punto cedente y la viscosidad plástica de la lechada, tal como se muestra en la Figura 29, estas características permiten conocer qué tipo de flujo presentara esa lechada (turbulento o laminar) al ser bombeada al pozo.



Figura 29.- Viscosímetro FANN

En la Figura 30, se observa la forma de medición del agua libre con una probeta de 250 ml que permite evaluar la cantidad de agua que puede migrar a través de la lechada.



Figura 30.- Probeta de 250 ml

Se mide la cantidad de pérdida de filtrado de la lechada en el filtro prensa bajo condiciones dinámicas de presión y temperatura.

Se toma una muestra de la lechada y se coloca dentro del consistómetro presurizado, la Figura 31 muestra el equipo el cual nos permite simular las condiciones del fondo del pozo (presión y temperatura) y determinar el tiempo de espesamiento de la lechada.



Figura 31.- Consistómetro presurizado

Se mide la resistencia a la compresión de la lechada; en la Figura 32, se muestra el equipo de alta presión y alta temperatura donde se elaboran bloques de muestra de las diversas lechadas de cemento diseñadas, las cuales serán sometidas a diversos esfuerzos.



Figura 32.- Cámara de curado

Los resultados de las pruebas de laboratorio se presentan en las Tablas 8 a 12, para las densidades de la lechada de la mezcla de 1.437, 1.650, 1.821, 1.887 gr/cm³, y cemento Permaset con densidad de 1.887 gr/cm³.

Tabla 8.- Resultado de prueba de laboratorio (1.437 gr/cm³)

RESULTADOS DE PRUEBAS DE LABORATORIO

TIPO DE TRABAJO: INVESTIGACIÓN

FECHA:		DENSIDAD	12.00	ppg	1.438	gr/cm ³
POZO:		TEMPERATURA	90	°C		
CLIENTE:		PRESIÓN	3500	psi	24 133	kpa
CAMPO:	CERRO PRIETO	PROFUNDIDAD	2400	m		
DISTRITO:	MXL					

COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA					
CEMENTO H	100	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO		
H DE SILICE	40	P. EN PESO	DE BAJA	N.A	P. EN PESO
ALIGERANTE	25.00	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO		
BENTONITA	1.00	P. EN PESO	DE ALTA	N.A	P. EN PESO
REDUCTOR DE FRICCIÓN	0.15	P. EN PESO	ANTISEDIMENTANTE	0.20	P. EN PESO
ADITIVO PARA CONTROL DE PERDIDA DE AGUA	0.85	P. EN PESO	ANTIESPUMANTE	0.50	P. EN PESO

A) AGUA LIBRE 0.0 %

B) FILTRADO 91 ml/30 min

C) PERMEABILIDAD 0.06 ml/15 min

D) RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN @ 24 hrs 1500 psi
10342.5 kpa

600	0
300	78
200	64
100	45
60	35

VP	50	CP	
VA	0	CP	
YP	29	lbs/100 ft ²	

n'	0.708540
k'	0.010019

RESULTADO DE TIEMPO DE BOMBEABILIDAD 350 MIN. A 70 B.C.

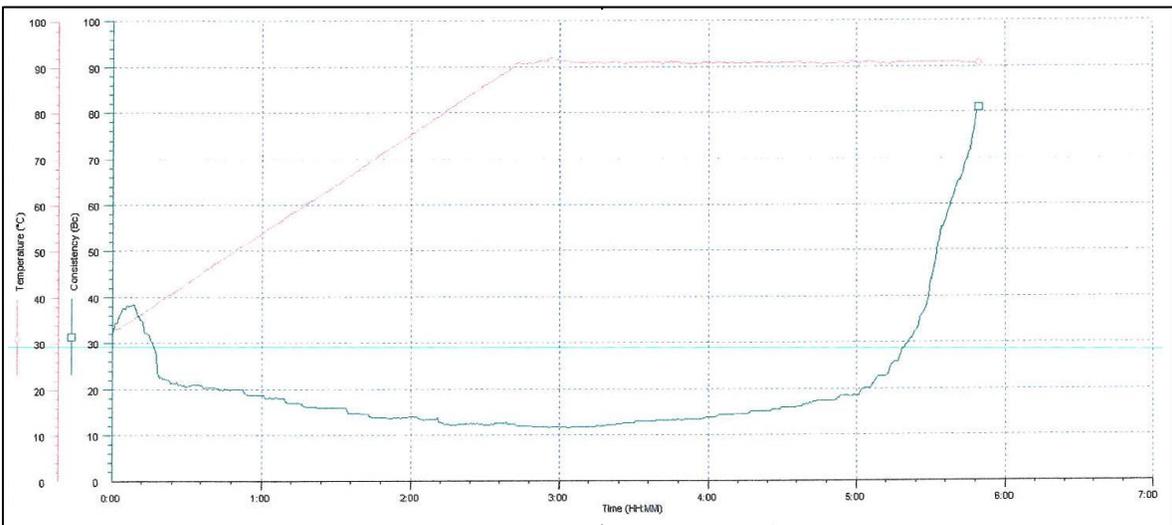


Tabla 9.- Resultado de prueba de laboratorio (1.650 gr/cm³)

RESULTADOS DE PRUEBAS DE LABORATORIO

TIPO DE TRABAJO: INVESTIGACIÓN

FECHA:	_____	DENSIDAD	<u>13.77</u> ppg	<u>1.650</u> gr/cm ³
POZO:	_____	TEMPERATURA	<u>60</u> °C	
CLIENTE:	_____	PRESIÓN	<u>3500</u> psi	<u>24 133</u> kpa
CAMPO:	<u>CERRO PRIETO</u>	PROFUNDIDAD	<u>2400</u> m	
DISTRITO:	<u>MXL</u>			

COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA

CEMENTO H	<u>100</u>	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO	_____	P. EN PESO
H DE SILICE	<u>40</u>	P. EN PESO	DE BAJA	<u>0.05</u>	P. EN PESO
ALIGERANTE	<u>8.00</u>	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO	_____	P. EN PESO
BENTONITA	<u>4.00</u>	P. EN PESO	DE ALTA	<u>N.A</u>	P. EN PESO
REDUCTOR DE FRICCIÓN	<u>0.20</u>	P. EN PESO	ANTISEDIMENTANTE	<u>N.A</u>	P. EN PESO
ADITIVO PARA CONTROL DE PERDIDA DE AGUA	<u>1.05</u>	P. EN PESO	ANTIESPUMANTE	<u>0.35</u>	P. EN PESO

A) AGUA LIBRE 0.0 %

B) FILTRADO 95 ml/30 min

C) PERMEABILIDAD 0.06 ml/15 min

D) RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN @ 24 hrs 1700 psi
11721.5 kpa

600	<u>0</u>
300	<u>100</u>
200	<u>83</u>
100	<u>55</u>
60	<u>48</u>

VP	<u>68</u>	CP	_____	n'	<u>0.743729</u>
VA	<u>0</u>	CP	_____	k'	<u>0.010314</u>
YP	<u>33</u>	lbs/100 ft ²			

RESULTADO DE TIEMPO DE BOMBEABILIDAD 300 MIN. A 70 B.C.

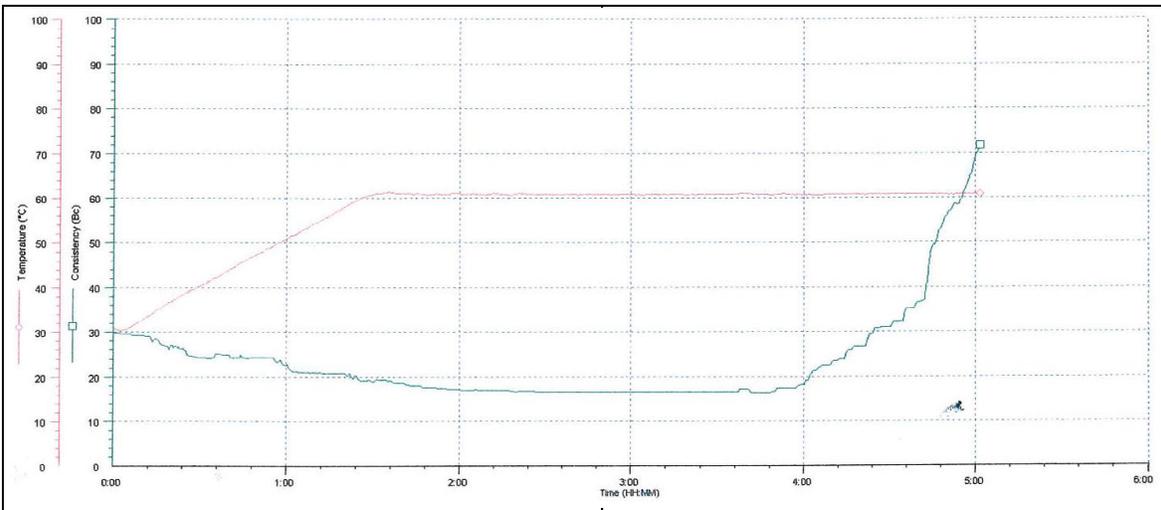


Tabla 10.- Resultado de prueba de laboratorio (1.821 gr/cm³)

RESULTADOS DE PRUEBAS DE LABORATORIO

TIPO DE TRABAJO: INVESTIGACIÓN

FECHA:	_____	DENSIDAD	<u>15.20</u> ppg	<u>1.821</u> gr/cm ³
POZO:	_____	TEMPERATURA	<u>75</u> °C	
CLIENTE:	_____	PRESIÓN	<u>3500</u> psi	<u>24 133</u> kpa
CAMPO:	<u>CERRO PRIETO</u>	PROFUNDIDAD	<u>2400</u> m	
DISTRITO:	<u>MXL</u>			

COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA

CEMENTO H	<u>100</u>	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO	_____	P. EN PESO
H DE SILICE	<u>40</u>	P. EN PESO	DE BAJA	<u>0.05</u>	P. EN PESO
ALIGERANTE	<u>N.A.</u>	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO	_____	P. EN PESO
BENTONITA	<u>0.00</u>	P. EN PESO	DE ALTA	<u>N.A.</u>	P. EN PESO
REDUCTOR DE FRICCIÓN	<u>0.30</u>	P. EN PESO	ANTISEDIMENTANTE	<u>0.2</u>	P. EN PESO
ADITIVO PARA CONTROL DE PERDIDA DE AGUA	<u>0.90</u>	P. EN PESO	ANTIESPUMANTE	<u>0.26</u>	P. EN PESO

A) AGUA LIBRE 0.0 %

B) FILTRADO 64 ml/30 min

C) PERMEABILIDAD 0.06 ml/15 min

D) RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN @ 24 hrs 3200 psi
22064 kpa

600	<u>0</u>
300	<u>107</u>
200	<u>78</u>
100	<u>60</u>
60	<u>45</u>

VP	<u>71</u>	CP	<u>n'</u>	<u>0.729784</u>
VA	<u>0</u>	CP	<u>k'</u>	<u>0.012039</u>
YP	<u>37</u>	lbs/100 ft ²		

RESULTADO DE TIEMPO DE BOMBEABILIDAD 247 MIN. A 70 B.C.

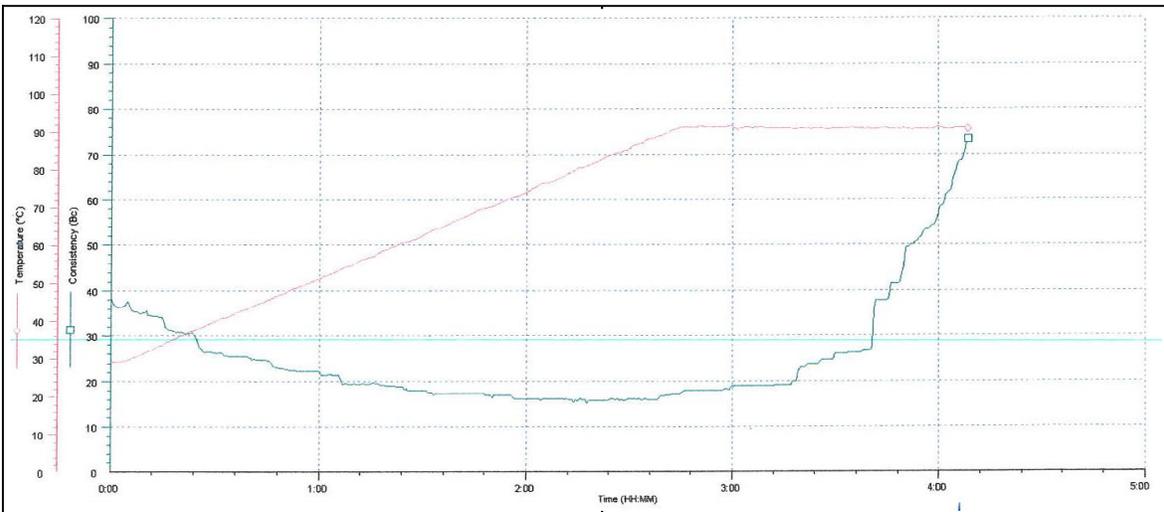


Tabla 11.- Resultado de prueba de laboratorio (1.887 gr/cm³)

RESULTADOS DE PRUEBAS DE LABORATORIO

TIPO DE TRABAJO: INVESTIGACIÓN

FECHA:		DENSIDAD	15.75	ppg		1.887	gr/cm ³
POZO:		TEMPERATURA	80	°C			
CLIENTE:		PRESIÓN	3500	psi		24 133	kpa
CAMPO:	CERRO PRIETO	PROFUNDIDAD	2400	m			
DISTRITO:	MXL						

COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA			
CEMENTO H	100	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO
H DE SILICE	40	P. EN PESO	DE BAJA
MEJORADOR DE ADHERENCIA	2.00	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO
MIGRACION DE GAS	0.50	P. EN PESO	DE ALTA
REDUCTOR DE FRICCIÓN	0.50	P. EN PESO	ANTISEDIMENTANTE
ADITIVO PARA CONTROL DE PERDIDA DE AGUA	0.00	P. EN PESO	ANTIESPUMANTE
			0.10
			N.A
			0.15
			0.26

A) AGUA LIBRE 0.0 %

B) FILTRADO 45 ml/30 min

C) PERMEABILIDAD 0.06 ml/15 min

D) RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN @ 24 hrs 2650 psi
18271.75 kpa

600	<u>0</u>
300	<u>176</u>
200	<u>135</u>
100	<u>100</u>
60	<u>85</u>

VP	114	CP			
VA	0	CP		n'	<u>0.720059</u>
YP	62	lbs/100 ft ²		k'	<u>0.021040</u>

RESULTADO DE TIEMPO DE BOMBEABILIDAD 177 MIN. A 70 B.C.

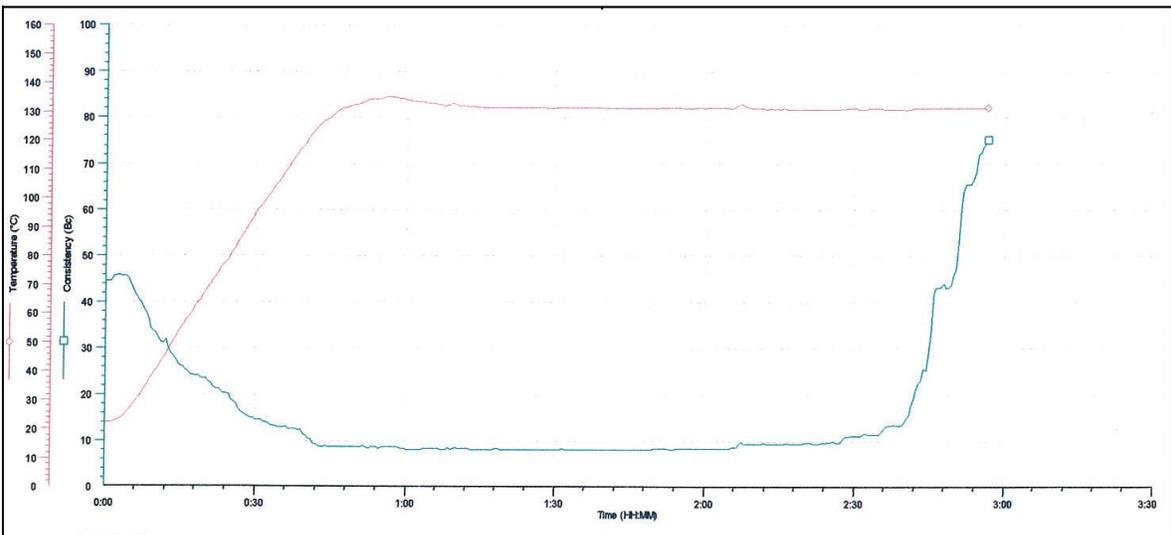


Tabla 12.- Resultado de prueba de laboratorio (1.887 gr/cm³) Permaset

RESULTADOS DE PRUEBAS DE LABORATORIO

TIPO DE TRABAJO: INVESTIGACIÓN

PERMASET

FECHA: _____	DENSIDAD <u>15.75</u> ppg	<u>1.887</u> gr/cm ³
POZO: _____	TEMPERATURA <u>75</u> °C	
CLIENTE: _____	PRESIÓN <u>3500</u> psi	<u>24 133</u> kpa
CAMPO: <u>CERRO PRIETO</u>	PROFUNDIDAD <u>2400</u> m	
DISTRITO: <u>MXL</u>		

COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA

CEMENTO H	<u>100</u>	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO DE BAJA	<u>0.05</u>	P. EN PESO
H DE SILICE	<u>40</u>	P. EN PESO	RETARDADOR DE FRAGUADO DE ALTA	<u>N.A</u>	P. EN PESO
ALIGERANTE	<u>N.A</u>	P. EN PESO	MICROSILICA	<u>0.2</u>	P. EN PESO
BENTONITA	<u>0.00</u>	P. EN PESO	ANTIESPUMANTE	<u>0.26</u>	P. EN PESO
REDUCTOR DE FRICCIÓN	<u>0.30</u>	P. EN PESO			
ADITIVO PARA CONTROL DE PERDIDA DE AGUA	<u>0.90</u>	P. EN PESO			

A) AGUA LIBRE 0.0 %

B) FILTRADO 10 ml/30 min

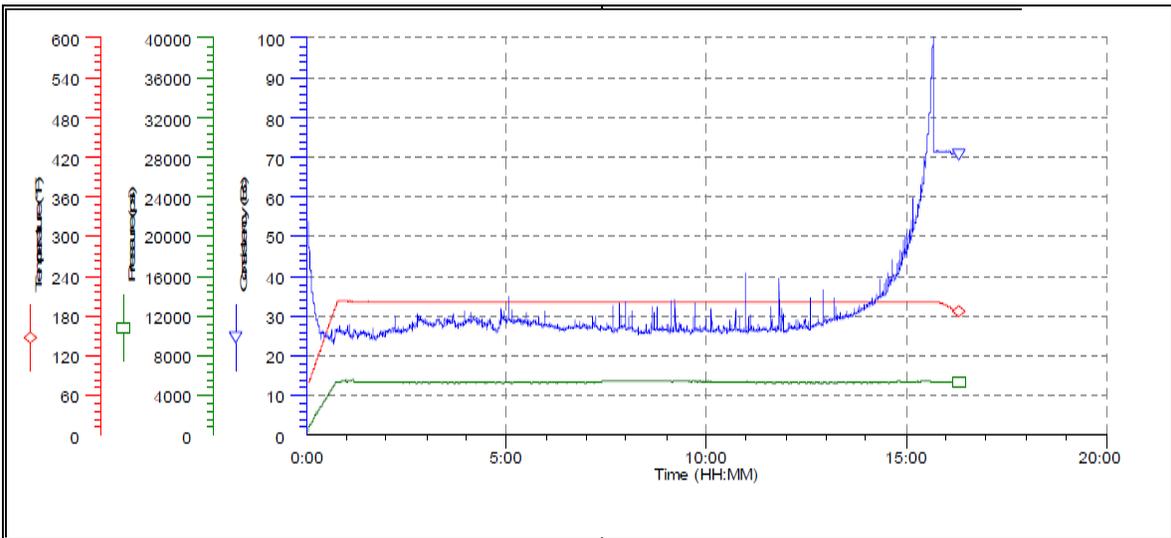
C) PERMEABILIDAD 0.06 ml/15 min

D) RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN @ 24 hrs 3200 psi
22064 kpa

600	<u>0</u>
300	<u>179</u>
200	<u>133.5</u>
100	<u>81.5</u>
60	<u>56</u>

VP	<u>146</u>	CP	<u>n'</u>	<u>0.861089</u>
VA	<u>0</u>	CP	<u>k'</u>	<u>0.008880</u>
YP	<u>33</u>	lbs/100 ft ²		

RESULTADO DE TIEMPO DE BOMBEABILIDAD 500 MIN. A 70 B.C.



4.4. Diseño de pruebas de exposición del cemento

A partir de los cinco diferentes tipos de mezclas de cemento Portland clase “G”, y de la mezcla Permaset, se elaboraron siete especímenes de forma cubica con medidas estándar de acuerdo al Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10B2 [6] de 5.08 cm x 5.08 cm x 5.08 cm; los cuales fueron expuestos el fluido geotérmico corrosivo del pozo 541D, para diversos tiempos de exposición de 20, 49 y 70 días, con la finalidad de evaluar la afectación y degradación de las mezclas cementantes en función del tiempo.

Una vez retirada las muestras de la cámara de exposición se evaluó para cada una de ellas, la masa, resistencia compresiva, y el nivel de carbonatación. La Figura 33, representa en forma esquemática el proceso de realización de pruebas de campo y propiedades de las mismas.

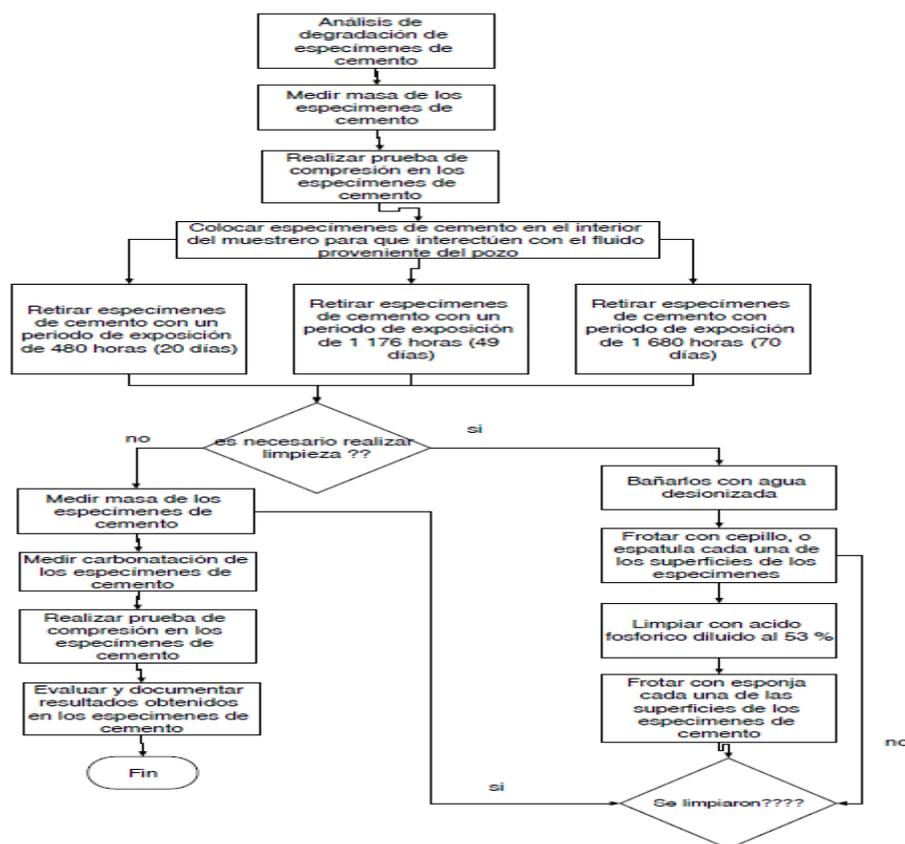


Figura 33.- Pruebas de corrosión especímenes de cemento

4.5.Limpieza de especímenes de cemento

Una vez retirados los especímenes de cemento se limpiaron con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de impureza alojada en los mismos, usando el siguiente procedimiento:

1. Se dejaron reposar durante 1 hora con agua desionizada en un recipiente de plástico.
2. Se frotaron con una esponja y agua potable cada una de las superficies de los especímenes.
3. Se vació ácido fosfórico diluido al 53% en un vaso de precipitado hasta alcanzar 350 ml, y se sumergieron cada uno de los especímenes hasta cubrir la totalidad de los mismos, agitándose un minuto dentro del ácido fosfórico.
4. Se retiró y se frotó con una esponja y agua desionizada cada una de las superficies de los cubos.
5. Se pasó una espátula en las superficies de los especímenes, sin ejercer presión eliminando cualquier incrustación en la superficie exterior.
6. Se repitió los pasos 1 al 5 hasta eliminar la mayor cantidad de impurezas posible.
7. En los especímenes de 70 días de exposición, se raspo con una lija fina malla 1000, para eliminar el sulfuro de hierro incorporado con el espécimen.
8. Se introdujo a una estufa marca sinfoni, VWR, durante 24 horas para eliminar la humedad alojada en los cubos.

La Figura 34, muestra en forma comparativa los especímenes antes y después de los trabajo de limpieza.

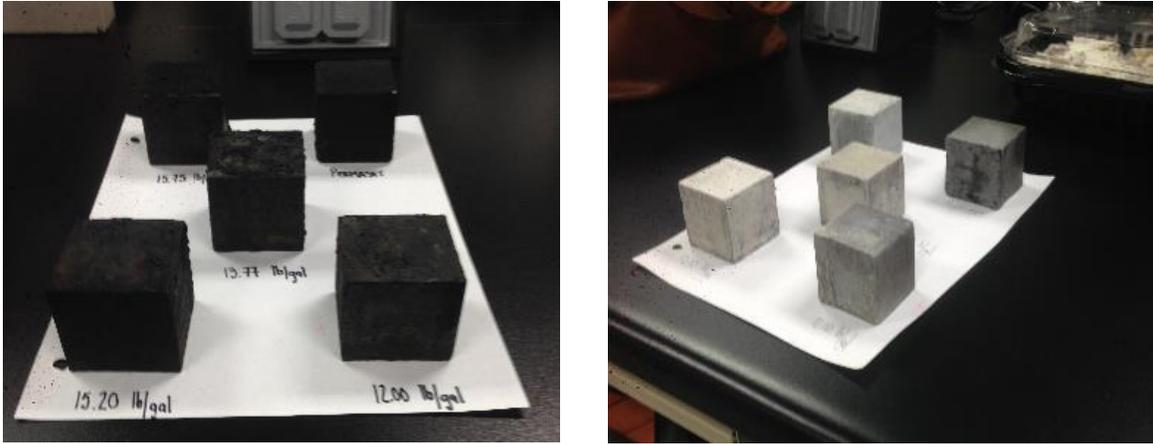


Figura 34.- Especímenes de cemento antes y después del proceso de limpieza

Es importante señalar que se encontró la presencia de sulfuros de hierro (FeS) incrustado en las superficies de los especímenes, siendo más evidente este fenómeno en aquellos con mayor tiempo de exposición al fluido geotérmico.

4.6. Mediciones de masa, resistencia mecánica y profundidad de carbonatación

Se realizaron mediciones de masa en cada uno de los especímenes de cemento con una balanza digital marca Ohaus, con aproximación a centésimas de gramos, la Figura 35 presenta una imagen de la balanza utilizada.

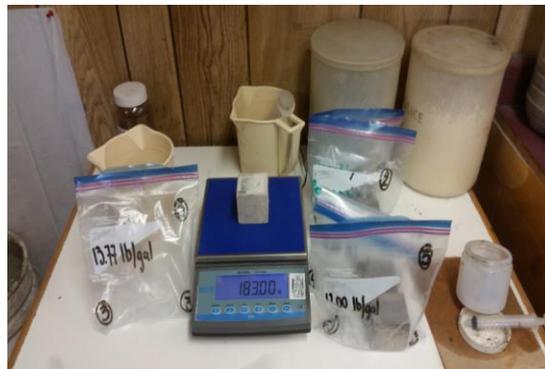


Figura 35.- Peso de los especímenes de cemento

Retiro de los especímenes de cemento Portland clase “G”, con 20, 49 y 70 días de exposición, y una vez realizada la limpieza, se procedió a medir la masa, representando los resultados en el Grafico 1.

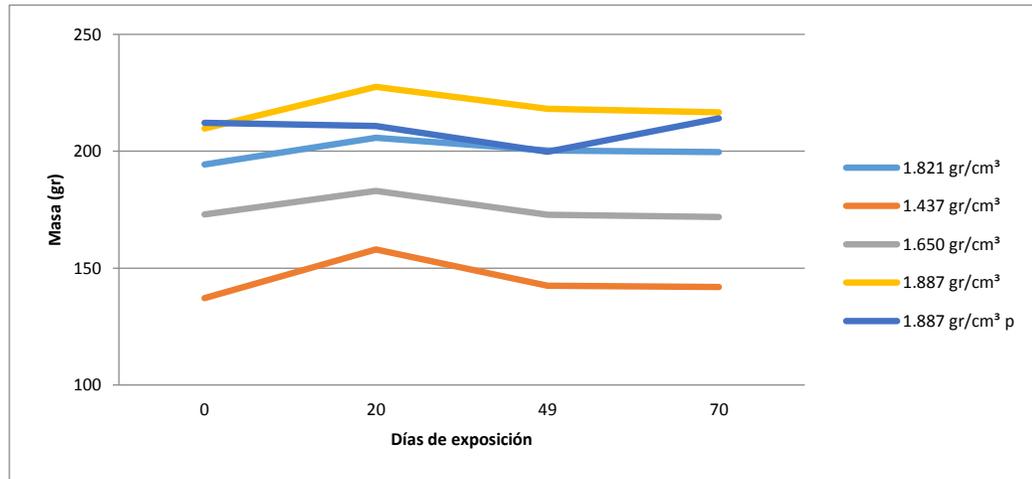


Gráfico 1.- Resultados obtenidos de los pesos de los especímenes

Medición de resistencia a la compresión

Se realizaron mediciones de resistencia a la compresión de los especímenes de cemento con una prensa hidráulica marca Chandler, modelo 4207 API, tal como se muestra en la Figura 36.



Figura 36.- Resistencia a la compresión de los especímenes de cemento

Retiro de los especímenes de cemento Portland clase “G”, con 20, 49 y 70 días de exposición, y una vez realizado limpieza se procedió a medir su resistencia compresiva, representando los resultados en el Grafico 2.

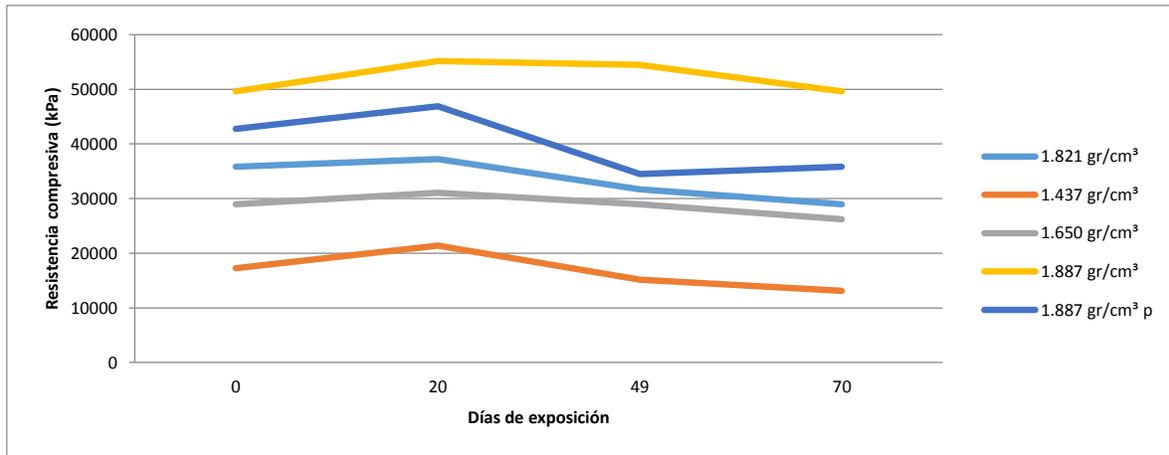


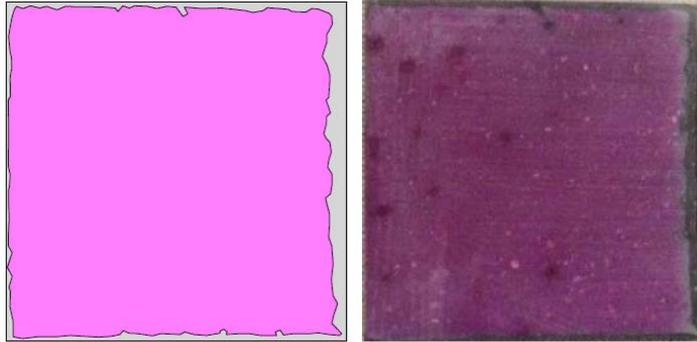
Gráfico 2.- Resultados obtenidos de la resistencia a la compresión de los especímenes

Medición de áreas por carbonatación

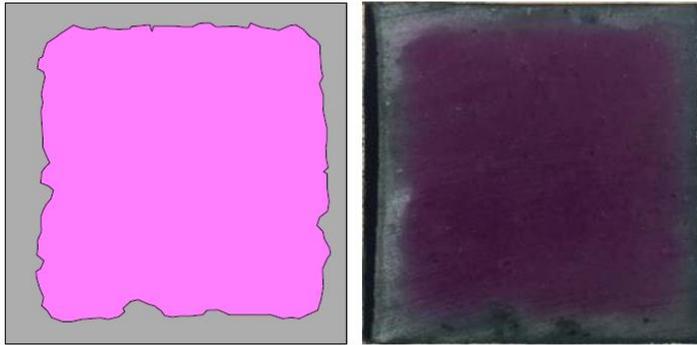
Con la finalidad de evaluar el grado de carbonatación se efectuó ensayo de coloración por fenolftaleína, por lo cual se cortan los especímenes en forma transversal (por la mitad) lo más apegado a la norma [50]. Se retiró el polvo superficial de las caras recién cortadas con un cepillo o brocha, y se aplicó mediante un pulverizador la disolución de fenolftaleína al 1% en alcohol etílico.

Al producirse la coloración de las diferentes zonas se midió su área y su profundidad de carbonatación, representado los resultados en el Grafico 3, Se procedió a tomar fotos de cada espécimen para evaluar la superficie carbonatada, Las figuras 37 a 40, representan las áreas de carbonatación estimadas para cada uno de los especímenes en los diferentes tiempos de exposición al fluido geotérmico.

20 días de exposición



49 días de exposición



70 días de exposición

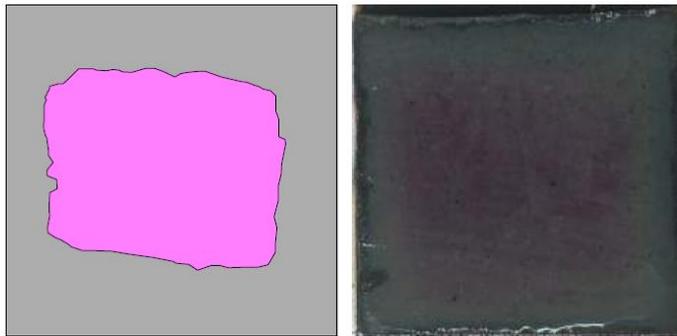
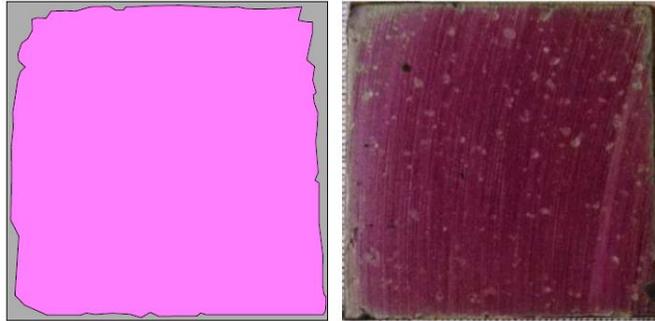
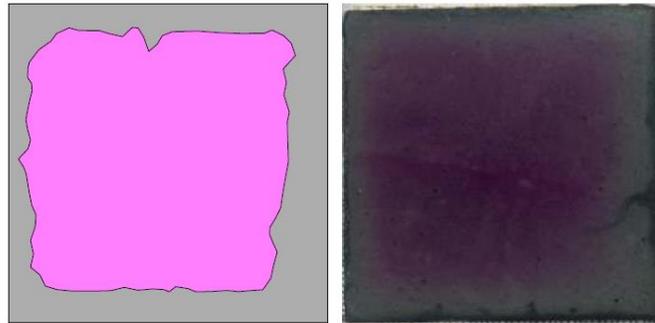


Figura 37.- Mediciones de carbonatación en espécimen con densidad de 1.437 gr/cm³

20 días de exposición



49 días de exposición



70 días de exposición

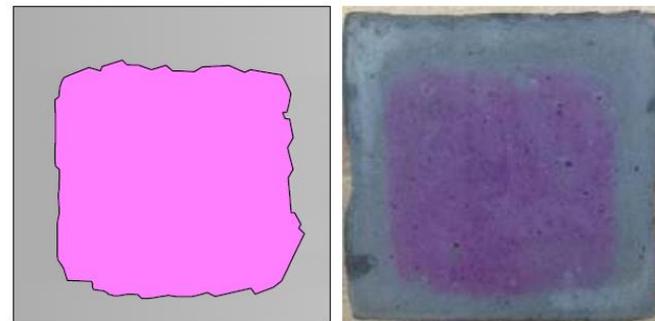
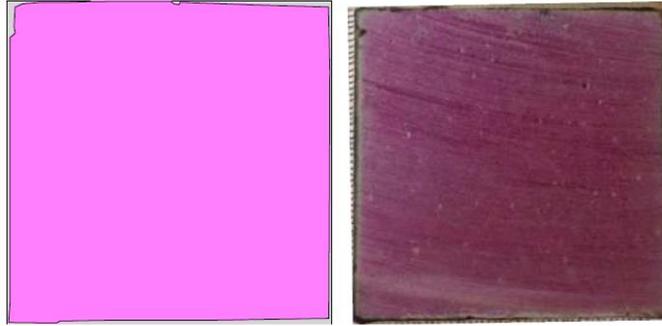
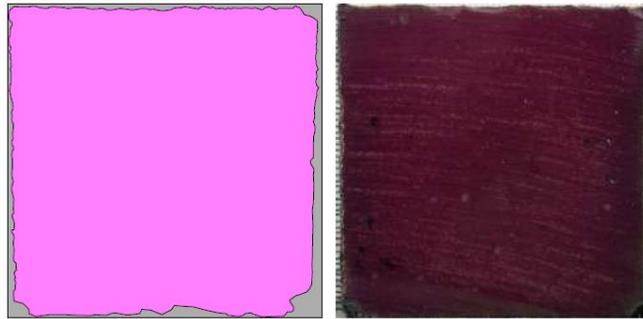


Figura 38.- Mediciones de carbonatación en espécimen con densidad de 1.650 gr/cm³

20 días de exposición



49 días de exposición



70 días de exposición

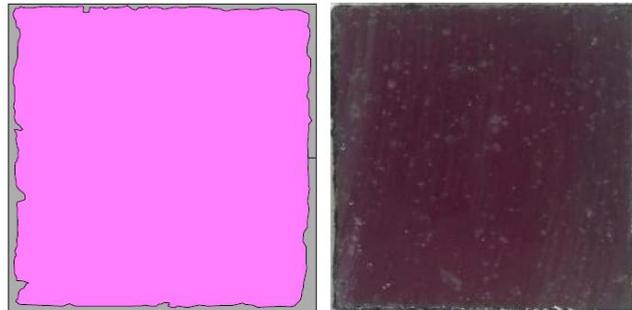
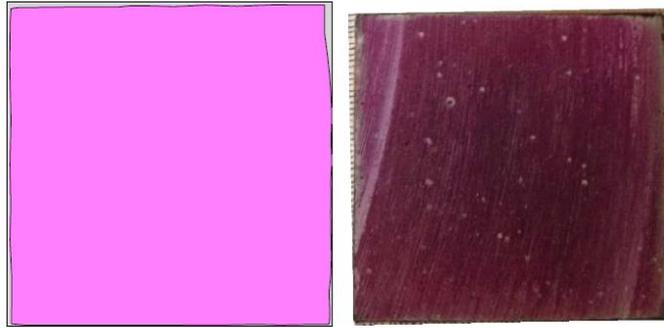
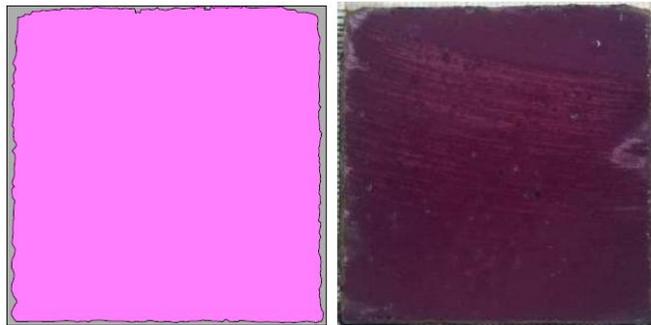


Figura 39.- Mediciones de carbonatación en espécimen con densidad de 1.821 gr/cm³

20 días de exposición



49 días de exposición



70 días de exposición

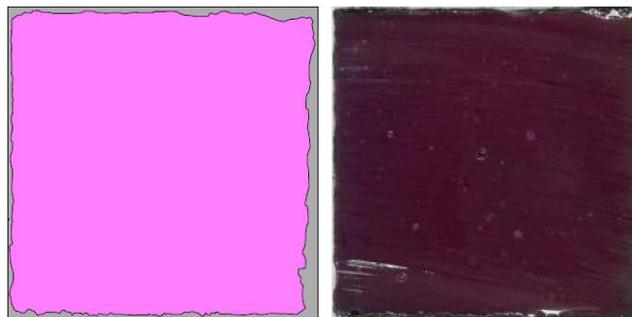


Figura 40.- Mediciones de carbonatación en espécimen con densidad de 1.887 gr/cm³

Presentando los resultados de las mediciones de las áreas carbonatadas, tal cual se muestra en el Grafico 3.

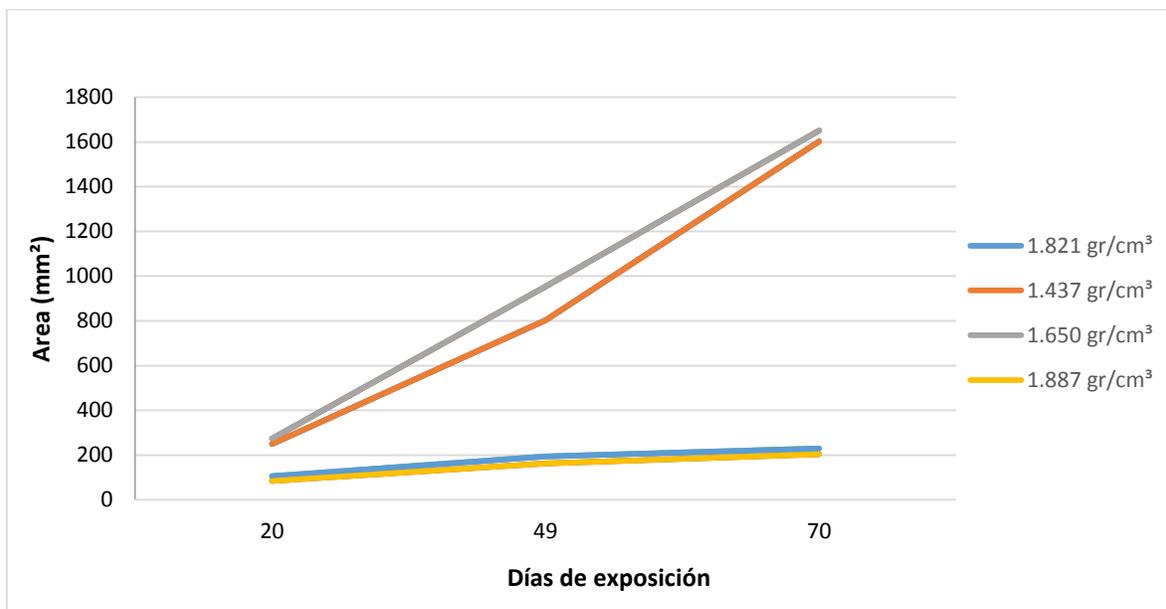


Gráfico 3.- Resultados obtenidos del área de carbonatada

Se determinó la profundidad de carbonatación mediante la siguiente fórmula [50]:

$$K_c = \sqrt{\frac{X^2}{T}}$$

Ecuación 7.- Profundidad de carbonatación

Dónde:

K_c= profundidad de carbonatación (mm/año).

X=profundidad de carbonatación en el tiempo (mm).

T= tiempo (año).

Las profundidades de carbonatación quedaron de la siguiente manera a 70 días de exposición:

- Espécimen de cemento con densidad de 1.437 gr/cm³ con una profundidad de penetración de 21.54 mm/año.
- Espécimen de cemento con densidad de 1.650 gr/cm³ con una profundidad de penetración de 20.31 mm/año.
- Espécimen de cemento con densidad de 1.821 gr/cm³ con una profundidad de penetración de 2.89 mm/año.
- Espécimen de cemento con densidad de 1.887 gr/cm³ con una profundidad de penetración de 1.91 mm/año.

En el sistema de cemento Permaset no se realizó análisis de coloración con fenolftaleína, el componente principal del cemento clase “G” luego de fraguar, es la Portlandita (Portlandita =Ca(OH)₂) que causa un pH>10. En el Permaset (fraguado) se elimina toda la Portlandita, por lo que el pH de la muestra fraguada es menor comparado con el convencional [22].

5. Capítulo 5.- Análisis de resultados

Con la finalidad de observar cambio o afectaciones en las características o propiedades de los especímenes expuestos al fluido geotérmico se elaboraron una serie de gráficos comparativas con respecto al tiempo de exposición; los resultados se muestran a continuación, el Grafico 4, presenta la comparación entre la masa determinada para los especímenes expuestos con diferentes tiempos con respecto a los no expuestos; el aumento en la masa así como en su resistencia compresiva, se debe al tiempo de curado que tuvo dentro de la cámara, alcanzando la reacción de hidratación de todos los constituyentes del cemento [26], existe un pequeño cambio en la masa entre los especímenes expuestos y no expuestos, los de mayor densidad serán los de mayor masa y los pequeños cambios en masa en los especímenes expuestos, pueden ser consecuencia de la erosión del flujo del fluido hidrotermal al impactar los especímenes.

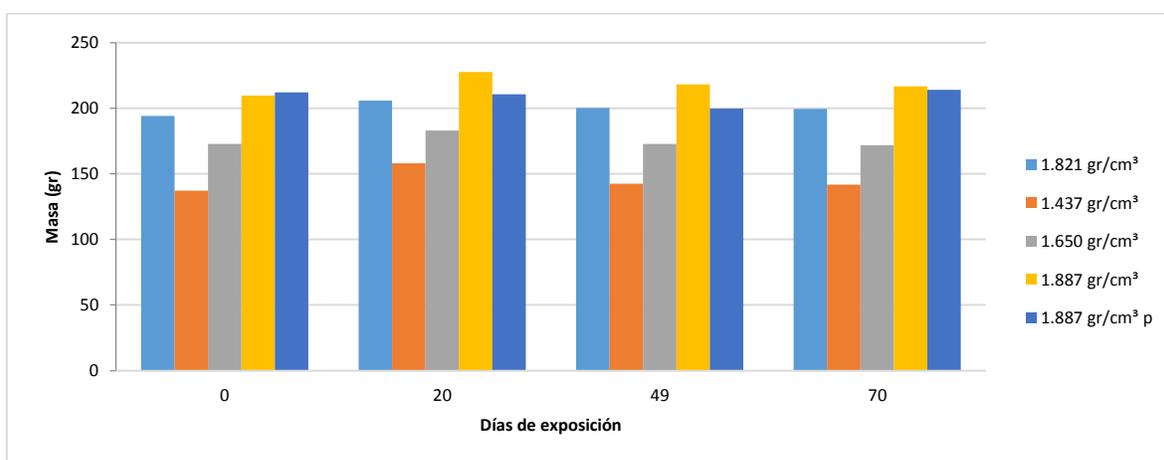


Gráfico 4.- Masa de los especímenes en 70 días de exposición

El espécimen de cemento de 1.887 gr/cm³ Permaset, fue el único espécimen que no se comportó con la tendencia de las lechadas de cemento clase “G”, mostrando una disminución en el peso de 0.64 %, desde el inicio de la exposición al fluido geotérmico.

El Grafico 5, presenta los valores en forma comparativa de los esfuerzos a la compresión para los especímenes con diferentes días de exposición, cuyos valores fueron obtenidos a partir de pruebas mecánicas.

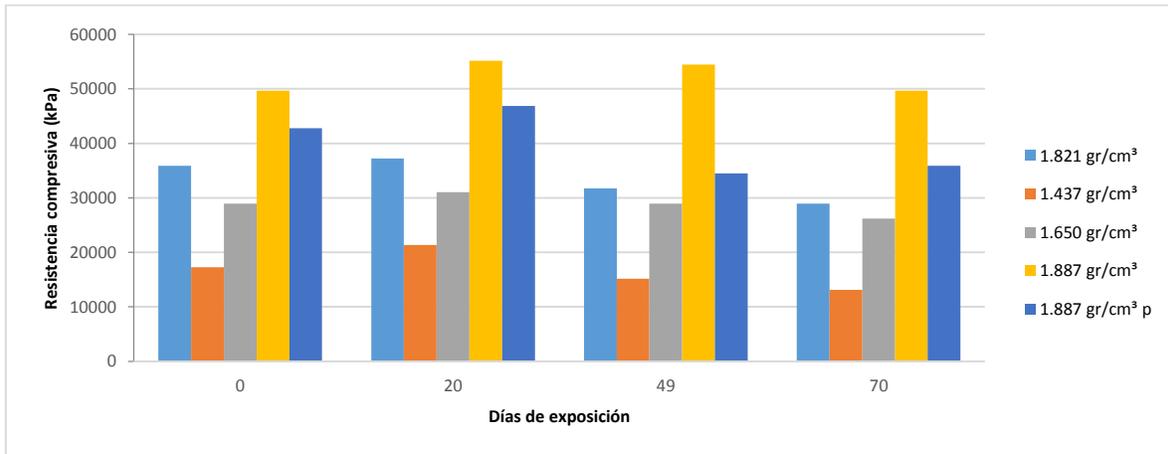


Gráfico 5.- Resistencia a la compresión de los especímenes en 70 días de exposición

Como se observa en dicha gráfica, los comportamientos fueron los siguientes:

$$1.437 \text{ gr/cm}^3 = \sigma_{70} < \sigma_{49} < \sigma_0 < \sigma_{20}$$

$$1.650 \text{ gr/cm}^3 = \sigma_{70} < \sigma_{49} \approx \sigma_0 < \sigma_{20}$$

$$1.821 \text{ gr/cm}^3 = \sigma_{70} < \sigma_{49} < \sigma_0 < \sigma_{20}$$

$$1.887 \text{ gr/cm}^3 = \sigma_{70} \approx \sigma_0 > \sigma_{49} < \sigma_{20}$$

Permaset

$$1.887 \text{ gr/cm}^3 = \sigma_{70} > \sigma_{49} < \sigma_0 < \sigma_{20}$$

En todas las muestras, de diferente densidades incluyendo la del sistema de cemento Permaset, los especímenes que registraron mayor esfuerzo a la compresión fueron los de 20 días de exposición, posteriormente los de cero días (salvo en un caso); y casi en todos ellos

los de menor resistencia los correspondientes a 70 días, salvo la del sistema de cemento Permaset que se mantuvo constante con respecto a los 49 días.

Una vez destruidos los especímenes de cemento en las pruebas de compresión se procedió a realizar un análisis de fluorescencia con un equipo SHIMADZU-EDX7000 en la parte interior del cemento tomando muestras cercanas a la superficies, esto con la finalidad de evaluar el efecto de la carbonatación en los especímenes, los resultados se presentan en la Tabla 13, donde se observa un valor de 50.70 % para el calcio, disminuyendo el porcentaje con respecto a los especímenes no expuestos.

Tabla 13.- Análisis de fluorescencia en parte interior de los especímenes

EDX Report							Report No.
Sample Information							
Sample Name	Cemento1200						
Meas. Date	2016/04/05 08:50:08						
Comment	4910desposicion						
Group	easy						
Operator	DM						
Measurement Condition							
Channel	kV	uA	Filter	Acq.	Analysis	Time	Atmos. DT%
AI-U	50	38-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 30	30
Na-Sc	15	207-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 30	30
Quantitative Result							
Analyte	Result			Std.Dev.	Calc.Proc	Line	Intensity
Ca	50.746 %			[0.142]	Quan-FP	CaKa	186.4771
Si	33.779 %			[0.476]	Quan-FP	SiKa	7.0539
Al	8.940 %			[0.486]	Quan-FP	AlKa	0.3357
Fe	4.215 %			[0.028]	Quan-FP	FeKa	176.3236
S	1.071 %			[0.030]	Quan-FP	S Ka	1.1138
Ti	0.636 %			[0.019]	Quan-FP	TiKa	7.3033
K	0.347 %			[0.023]	Quan-FP	K Ka	0.9735
Sr	0.111 %			[0.002]	Quan-FP	SrKa	29.7359
Mn	0.061 %			[0.006]	Quan-FP	MnKa	1.8788
V	0.027 %			[0.009]	Quan-FP	V Ka	0.4541
Cr	0.025 %			[0.007]	Quan-FP	CrKa	0.5607
Zr	0.022 %			[0.001]	Quan-FP	ZrKa	6.8968
Cu	0.020 %			[0.003]	Quan-FP	CuKa	1.4465

Los diferentes especímenes analizados se vieron afectados en su estructura con fisuras superficiales, el cual no se encontraban en el espécimen de referencia. Estos especímenes fueron vistos con microscopio, la Figura 41, muestra imágenes de las fisuras y poros observados en los especímenes con 49 y 70 días de exposición.

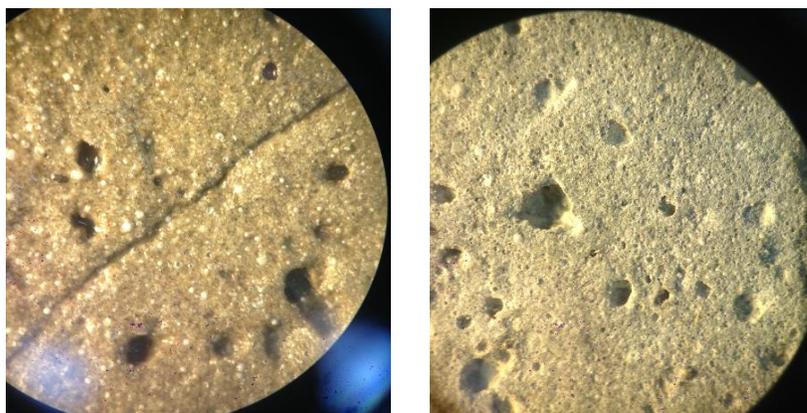


Figura 41.- Vista en microscopio de los especímenes a 49 días de exposición

La carbonatación aumenta en todos los especímenes conforme pasa el tiempo de exposición, los especímenes con densidades de 1.821 y 1.887 gr/cm³ con áreas carbonatadas de 8.85 y 7.88 % respectivamente, estas lechadas son de menor filtrado o permeabilidad que los especímenes con densidades de 1.437 y 1.650 gr/cm³, en los cuales se ve la mayor afectación con un área carbonatada de 61.73 y 59.89 % respectivamente.

El Grafico 6, presenta en forma comparativa las áreas de carbonatación determinadas para las diferentes densidades de especímenes con 70 días de exposición.

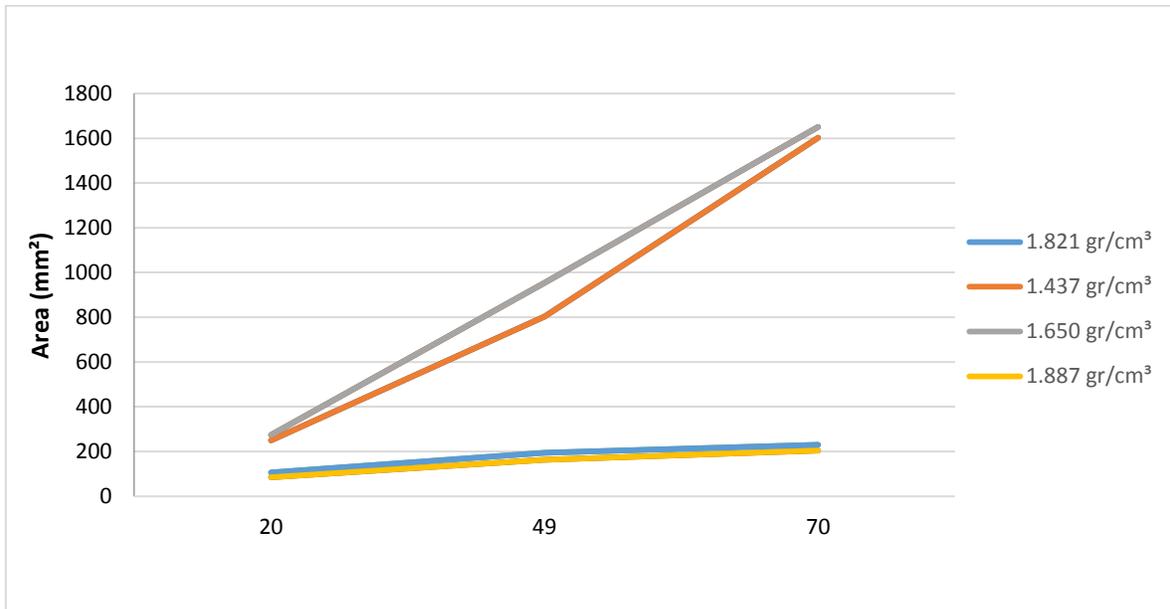


Gráfico 6.- Área de carbonatación en los especímenes con periodo de exposición

La profundidad de carbonatación resulto de menor afectación en los especímenes con densidades de 1.821 y 1.887 gr/cm³ con profundidades de 2.89 y 1.91 mm/año, siendo la de mayor profundidad los correspondientes a los especímenes con densidades menores, en la Grafica 7, se muestra un gráfico comparativo de la afectación para los diferentes especímenes.

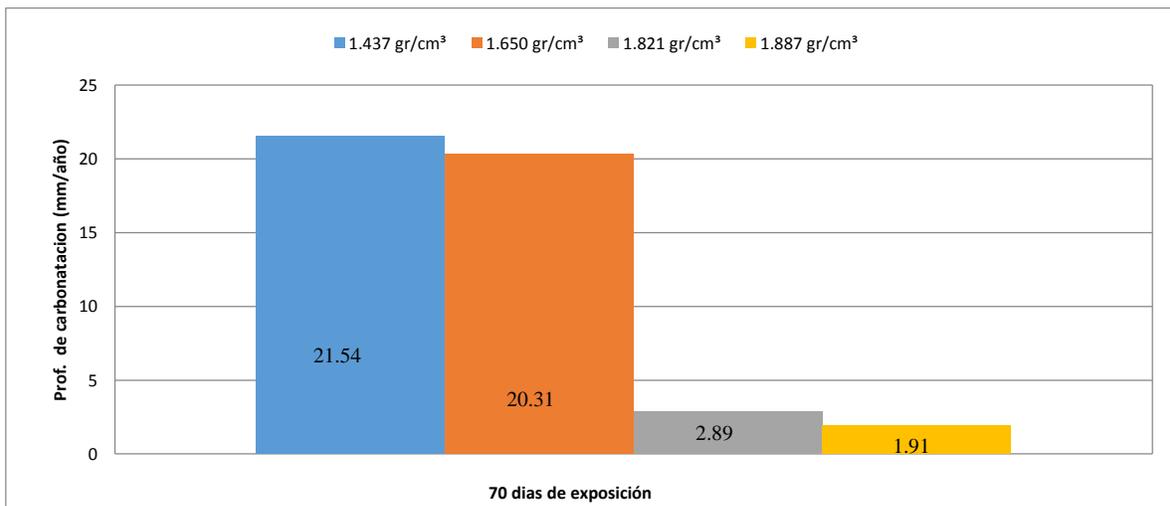


Gráfico 7.- Profundidad de carbonatación

Una vez cortado de forma transversal los especímenes de cemento, se observó el estado interno de la matriz con densidades de 1.437 y 1.650 gr/cm³, tal como se muestra en la Figura 42, evidenciando fallas internas en la matriz tales como fisuras, huecos o hendiduras, esto ocasionado por el dióxido de carbono (CO₂) y sulfatos que invadieron la matriz del mismo.



Figura 42.- Corte transversal del espécimen del cemento

De igual forma los especímenes de 70 días de exposición se vieron afectados en su estructura con fisuras internas como superficiales, Figuras 43 y 44.

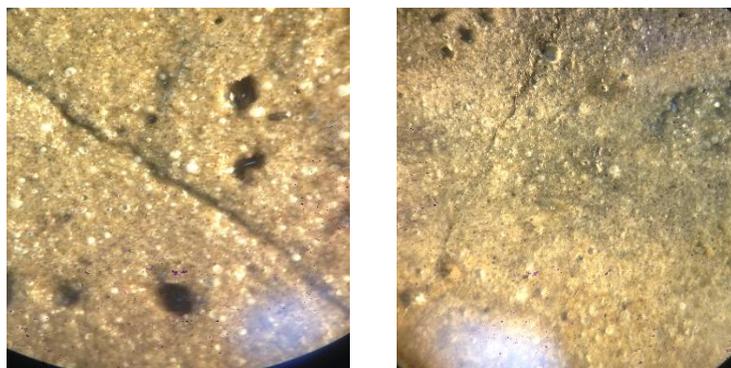


Figura 43.- Vista en microscopio de los especímenes a 70 días de exposición

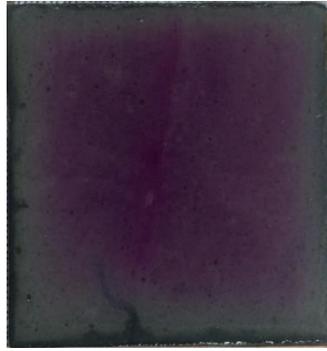


Figura 44.- Corte transversal del espécimen del cemento

Cabe mencionar que todos los especímenes de cemento adquirieron un color negruzco, por la presencia de ácido sulfhídrico (H₂S), debido a que los sulfuros metálicos como el sulfuro de hierro (FeS) son negros, detectándose los mismos como se muestra en la Tabla 14, a través de análisis de fluorescencia con un equipo SHIMADZU-EDX7000, realizado en las superficies de los especímenes de cemento [51].

Tabla 14.- Análisis de fluorescencia en especímenes

EDX Report							Report No.
Sample Information							
Sample Name	1520lb gal depositonegro						
Meas. Date	2016/03/02 06:26:19						
Comment	1520 lb gal con deposito negro						
Group	easy						
Operator	Benjamin						
							
Measurement Condition							
Channel	kV	uA	Filter	Acq.	Collimator	10mm	Atmos. Air
Al-U	50	11-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 30	DT% 31
Na-Sc	15	76-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 30	29
Quantitative Result							
Analyte	Result			Std.Dev.	Calc.Proc	Line	Intensity
Fe	66.401	%		[0.168]	Quan-FP	FeKa	4316.947
S	10.038	%		[0.144]	Quan-FP	S Ka	12.0228
Si	8.529	%		[0.425]	Quan-FP	SiKa	1.3173
Ca	7.184	%		[0.075]	Quan-FP	CaKa	35.7347
Al	4.841	%		[1.388]	Quan-FP	AlKa	0.1122
Zn	0.895	%		[0.020]	Quan-FP	ZnKa	47.6663
Mn	0.545	%		[0.014]	Quan-FP	MnKa	30.9645
Cu	0.470	%		[0.015]	Quan-FP	CuKa	20.5779
K	0.343	%		[0.031]	Quan-FP	K Ka	1.0757
Pb	0.254	%		[0.024]	Quan-FP	PbLb1	12.1192
Se	0.162	%		[0.005]	Quan-FP	SeKa	15.6272
As	0.124	%		[0.035]	Quan-FP	AsKb	2.2239
Sr	0.093	%		[0.006]	Quan-FP	SrKa	14.2076
Cr	0.084	%		[0.011]	Quan-FP	CrKa	5.0494
Mo	0.028	%		[0.004]	Quan-FP	MoKa	4.9788
Zr	0.010	%		[0.004]	Quan-FP	ZrKa	1.7333

6. Capítulo 6.- Conclusiones

El factor principal de que el cemento sufriera alteraciones en sus propiedades, fue la acción del dióxido de carbono (CO_2) sobre el mismo, detectándose este gas con valores elevados en la composición química del agua separada.

La alteración que sufre el cemento por el ataque del dióxido de carbono (CO_2) conocida como carbonatación [51], provoca una disminución en la resistencia compresiva del cemento, la mayor afectación es a los especímenes de densidades de 1.437 gr/cm^3 y 1.650 gr/cm^3 . Por la naturaleza propia del diseño de la lechada, el dióxido de carbono (CO_2) invade con mayor rapidez la matriz del cemento, afectando un área carbonatada de un 60% y profundidad de carbonatación de 20.92 mm/año , observándose además fisuras superficiales, que van hacia el interior de la matriz del cemento, disminuyendo por lo tanto la resistencia a la compresión determinada para este caso hasta en un 25%.

Las lechadas con densidades de 1.821 gr/cm^3 y 1.887 gr/cm^3 usualmente están compuestas de cemento clase “G”, harina de sílice y aditivos químicos, con una menor permeabilidad. Estos especímenes no se vieron afectados en su resistencia a la compresión, llegando a sufrir solamente un 11% de disminución en su resistencia, así mismo, el área de carbonatación fue de un 8 % de la totalidad y profundidad de penetración de la carbonatación de 2.4 mm/año .

El sistema de cemento Permaset fue el único de los especímenes que mostró una tendencia diferente a las de cemento clase “G”, aumentando su resistencia a la compresión a los 20 días de exposición y durante los 29 días siguientes su peso se mantuvo constante, contrario sucedió en su resistencia a la compresión, ya que esta presentó un decremento del 35.0 %, manteniéndose constante este valor hasta el final de las pruebas (70 días de exposición), por lo que este sistema de cemento no presentó el mismo comportamiento de

disminución en la propiedad de resistencia a la compresión que los demás especímenes de cemento.

Por otra parte se debe señalar que el ácido sulfhídrico (H_2S), tiene un efecto de corrosión sobre las tuberías de revestimiento, incorporando por este efecto sulfuros de hierro a los especímenes de cemento, dichos sulfuros avanzan a través del cemento carbonatado ocupando un espacio dentro de su matriz, formando una capa impermeable a temperatura ambiente, más no así a temperaturas elevadas, por lo que su internación dentro del cemento será con mayor rapidez en los especímenes con mayor permeabilidad y/o mayor pérdida de agua.

Durante el periodo de la prueba, las muestras de cemento estuvieron en contacto directo con el fluido del pozo, viéndose afectadas todas sus áreas, sin embargo para el caso del cemento que se coloca por detrás de las tuberías de revestimiento, difícilmente estará en contacto en su totalidad con los fluidos de los pozos, por lo que se infiere que se afectación pudiera ser menor.

La importancia de tener lechadas de cemento con una menor permeabilidad, permitirá retardar la degradación de la matriz del cemento. Por lo tanto, las lechadas con densidades de 1.437 gr/cm^3 y 1.650 gr/cm^3 cumplen con el objetivo de aligerar la columna hidrostática ejercida en el pozo, sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos con este trabajo de investigación, no indican que estas son adecuadas para estar en contacto con los fluidos del yacimiento; ya que su degradación es mayor por sus características de permeabilidad.

La otra opción que se tiene para cementar las tuberías que estarán en contacto con los fluidos del yacimiento, sería el sistema Permaset, que fue el que sufrió una menor degradación en sus propiedades, ya que de acuerdo al proveedor está diseñado para estos

tipos de ambientes corrosivos, sin embargo; por sus altos costos, lo hace muchas veces no viable.

Finalmente las lechadas de 1.821 gr/cm^3 y 1.887 gr/cm^3 , debido a su baja permeabilidad, son las que menor afectación tienen, pudiéndose mejorar aún más los filtrados hasta llegar a tener valores menores a 20 cm^3 , procedimiento realizado de acuerdo a lo establecido por el Instituto Americano del Petróleo (API) especificación 10B2 [6], utilizando aditivos químicos diferentes a los empleados en las lechadas analizadas, siendo estas las más recomendadas para colocarse en las tuberías cercanas a las zonas del yacimiento.

Por otra parte, se contempla el diseño de lechadas, incorporando aditivos químicos necesarios para reducir la permeabilidad del cemento; y realizar pruebas de campo con exposición de las muestras de hasta un año con los fluidos provenientes del yacimiento.

7. Referencias bibliográficas

- [1]. Herrera, C. A. M., Félix, I. C., Flores, J. R., & Pérez, O. M. (2009). Corrosión en tuberías de línea y de revestimiento de pozos del campo geotérmico de Cerro Prieto, BC. GEOTERMIA, 45.
- [2]. Guerrero Flores, R., Barzallo Ochoa, D., & Arevalo Morales, F. (2011). Metodología de operaciones de cementación primaria y forzada utilizando nuevas tecnologías.
- [3]. Bernardo Dominguez, Francisco Vital. 1975. degradación de cementos y corrosión en tuberías en pozos geotérmicos de Cerro Prieto. Mexicali Baja California : Reporte interno de CFE, 1975.
- [4]. G. Marquez, F.J. Alejandro, J.J. Martin del Rio, R. Arribas, F.J. Blasco. 2011. Ataque del anhídrico carbónico y el ácido sulfhídrico sobre pasta de cemento API clase "H", expuestas a aguas de formaciones salinas. Sevilla, España. : s.n., 2011.
- [5]. Rafael A. Bolivar C., Mersha E. Campos S., Carmen Ramirez. 2008. Efectos de gases agrios sobre cementos petroleros. Simon Bolivar, Venezuela. : s.n., 2008.
- [6]. Specification, API (2010). 10B2. Recommended Practice for Testing Well Cements.
- [7]. Specification, API (2010). 10A. Cements and Materials for Well Cementing.
- [8]. Kuijvenhoven, C.; Bostock, A.; Chappell, D.; Noirot, J.; Khan, A.: "Use of Nitrate to Mitigate Reservoir Souring in Bonga Deepwater Development Offshore Nigeria". SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, (2005). doi:10.2118/92795, MS doi:10.2118/92795-MS
- [9]. Krilov, Z.; Loncaric, B.; Miksa, Z.: "Investigation of a Long, Term Cement Deterioration Under a High, Temperature, Sour Gas Downhole Environme", p. 9, SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana (2000). doi: 10.2118/58771,MS doi:10.2118/58771-MS

- [10]. García, I. G., Perdrix, M. C. A., & Armero, M. M. C. (2000). Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH. Universidad Complutense de Madrid.
- [11]. Brandl, A., Cutler, J., Seholm, A., Sansil, M., & Braun, G. (2011). Cementing solutions for corrosive well environments. *SPE Drilling & Completion*, 26(02), 208-219.
- [12]. Zhou, Q. and F.P. Glasser, Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite. *Advances in Cement Research*, 2000. 12(3): p. 131-136.
- [13]. Malami, C., et al., Carbonation and porosity of mortar specimens with pozzolanic and hydraulic cement admixtures. *Cement and Concrete Research*, 1994. 24(8): p. 1444- 1454.
- [14]. Gonen, T. and S. Yazicioglu, The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete. *Construction and Building Materials*, 2007. 21(5): p. 1040-1045.
- [15]. Ngala, V.T. and C.L. Page, Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1997. 27(7): p. 995-1007.
- [16]. GARZÓN, W. (2013). Estudio de durabilidad al ataque de sulfatos del cemento con agregados reciclados. Trabajo de grado. Magister en Construcción. Universidad Nacional de Colombia. Maestría en Construcción. Bogotá.
- [17]. Janotka, I., & Mojumdar, S. C. (2003). Hidratación y resistencia al ataque por sulfatos de cementos Portland y cementos con zeolita natural. *Materiales de construcción*, (269), 17-27.
- [18]. Vega, P. M. A. Caracterización y Evaluación del Comportamiento de Hormigones con Armaduras Galvanizadas en Agua de Mar.
- [19]. Monteiro, P. J., Roesler, J., Kurtis, K. E., & Harvey, J. (2000). Accelerated test for measuring sulfate resistance of hydraulic cements for Caltrans LLPRS program. University of California, Berkeley, 510, 643-8251.
- [20]. Pire, A. W. G. Estudio de durabilidad al ataque de sulfatos del cemento con agregado reciclado.

- [21]. Vélez, L. M. (2010). Permeabilidad y porosidad en cemento. *Revista Tecnológicas*, (25), 169-187.
- [22]. Sistema de Cemento Permaset, folleto publicitario proporcionado por la empresa Baker Hugues, Disponible en www.bakerhugues.com consultado el 15 de Abril de 2016.
- [23]. Gomá, F. (1979). *El cemento Portland y otros aglomerantes*. Reverte.
- [24]. Taylor, H. F., Rossi, F. R., Martínez, J. A. F., & Montemayor, M. A. (1978). *La química de los cementos*. Urmo, SA de Ediciones.
- [25]. Cheng-Yi, H., & Feldman, R. F. (1985). Hydration reactions in Portland cement-silica fume blends. *Cement and Concrete Research*, 15(4), 585-592.
- [26]. Vázquez, T., & DE CAUNA, A. R. (1975). *Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento Portland por espectroscopia infrarroja*. Universidad Complutense de Madrid.
- [27]. Nelson, E. B. (Ed.). (1990). *Well cementing* (Vol. 28). Newnes. (19), 2-9.
- [28]. Nelson, E. B. (Ed.). (1990). *Well cementing* (Vol. 28). Newnes. (20), 2-10.
- [29]. Wooley, G. R., Giussani, A. R., Galate, J. W., & Wedelich III, H. F. (1984, January). *Cementing temperatures for deep-well production liners*. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- [30]. Bourgoyne Adam T., "Applied Drilling Engineering", SPE, Series Vol. 2, Second Printing 1991.
- [31]. Poblano Ordonez Raúl, "Comportamiento de las Lechadas Durante el Proceso de Hidratación del Cemento", *Ingeniería Petrolera*, Enero 1981.
- [32]. Jabal Tejeda Arias, "Ingeniería de Cementaciones", *Subdirección de Perforación y Mantenimiento a Pozos, Petróleos Mexicanos*.
- [33]. Toirac Corral, J. (2008). *El suelo-cemento como material de construcción. ciencia y sociedad*.
- [34]. Suman, G. O., & Ellis, R. C. (1977). *Cementing handbook*. World Oil.
- [35]. Maycock, J. N., & Skalny, J. (1975). Mechanisms of acceleration by calcium chloride: a review. *Journal of Testing and Evaluation*, 3(4), 303-311.

- [36]. Wilding, C. R., Walter, A., & Double, D. D. (1984). A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry. *Cement and Concrete Research*, 14(2), 185-194.
- [37]. Milestone, N. B. (1979). Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonates, glucose, and sodium gluconate. *Journal of the American ceramic society*, 62(7-8), 321-324.
- [38]. Double, D. D., Hewlett, P. C., Sing, K. S. W., & Raffle, J. F. (1983). New developments in understanding the chemistry of cement hydration [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 310(1511), 53-66.
- [39]. Sutton, D. L., Sabins, F. L., & Love, R. (1985). Well Cementing Methods and Compositions. *European Patent Appl*, (853,069,268).
- [40]. Nelson, E. B. (Ed.). (1990). Well cementing (Vol. 28). Newnes. (75), 3-9, 3-19.
- [41]. Baret, J. F. (1988). Dispersants and antisetling agents for oilwell cement slurries. *R. Soc. Chem*, 67, 57-61.
- [42]. Cobb, S., Maki, V., & Sabins, F. (2002). Method predicts foamed-cement compressive strength under temperature, pressure. *Oil & gas journal*, 100(15), 48-52
- [43]. Lea, F. M. (1970). *The chemistry of cement and concrete*.
- [44]. Slagle, K. A., & Carter, L. G. (1959, January). Gilsonite-A Unique Additive for Oil-well Cements. In *Drilling and Production Practice*. American Petroleum Institute.
- [45]. Nelson, E. B. (Ed.). (1990). Well cementing (Vol. 28). Newnes. (75), 3-14.
- [46]. Smith RCPowers, C.A., and Dobkins, T.O.:a new ultralightweight cement with super strength, "JPT (agu. 1 980) 1438-1444.
- [47]. Serrano, O. (1991). Metodología para la Determinación de Geopresiones, Presiones de Poro y Gradientes de Fractura [PAPER IN SPANISH] Methodology for the Determination of Geopressure, Pore Pressure and Fracture Gradients.
- [48]. Abadia, C. M. R., Zuluaga, J. M. A., & Restrepo, C. M. S. (2006). "ANALISYS OF CASING DRILLING'S HYDRAULIC". *Dyna*, 150, 7.

- [49]. Loes, I. Ó., Lopez, J. D. J. M., Seim, M. J. A., Externo, A., & González, I. J. B. Cementaciones de tuberías de revestimiento en yacimientos con bajos gradientes de poro y fractura.
- [50]. DE LA RILEM, R. E. C. O. M. M. A. N. D. A. T. I. O. N. S. (1988). CPC-18 Measurement of hardened concrete carbonation depth.
- [51]. Hahn, R. B., & Welcher, F. J. (1963). Inorganic Qualitative Analysis: A Short Course for Introductory Chemistry. Van Nostrand.